

1909. *PSN*

№ 9.

LIBRARY
MINNESOTA STATE NORMAL
COLLEGE

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. R. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 29. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 334. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEHEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

(Ausgegeben am 6. Juli 1909.)

Inhalt.

	Seite
1. F. Paschen. Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren. II. (Spektren von Thallium, Aluminium, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium)	625
2. Anton Lonius. Die Abhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis	664
3. Max Wien. Über die Dämpfung von Kondensatorschwingungen. III. Leidener Flaschen, Öl- und Preßgas-Kondensatoren. IV. Schwingungen bei hohen Funkenpotentialen . .	679
4. Clemens Schaefer. Zur Dispersionstheorie der Serienspektren	715
5. Karl Scheel und Wilhelm Heuse. Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf unter 0°	723
6. G. Bakker. Oberflächenspannung, Krümmung und Dicke einer Kapillarschicht	738
7. G. Rudolf. Die Edelgase und die Zustandsgleichung . . .	751
8. Eva von Bahr. Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase	780
9. Alexander E. M. Geddes. Die Absorption von Kohlendioxyd durch Kohle	797
10. K. Försterling. Über die Reflexion des Lichtes an natürlich aktiven Körpern	809

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleiherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ein
unl
tige
ges
Hr
ser
nic

Ull
hön
grü
zog
sko
sch
670
fin
bei
rot
Alu
Pas
Lin

(Pb
die

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 29.

1. Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren. II. (Spektren von Thallium, Aluminium, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium); von F. Paschen.

Die ultraroten Spektren der Erdalkali- und Erdmetalle sind bis auf vereinzelte Beobachtungen von H. Becquerel¹⁾ unbekannt. Es war zu erwarten, daß ihre Erforschung wichtige Aufschlüsse über die noch sehr unvollständigen Serien-gesetze dieser Elemente bringen würde. So vermutet z. B. Hr. W. Ritz neuerdings²⁾, daß die noch fehlenden Hauptserien der Erdalkalien im Ultrarot und Rot zu suchen seien, nicht aber, wie er früher³⁾ meinte, im Ultraviolett.

In der Tat liegen die starken Linien der Hauptserien im Ultrarot. Aber ich hätte die Serien schwerlich nachweisen können, wenn ich nicht auch den roten, gelben und sogar grünen Spektralbezirk einer eingehenden Neubearbeitung unterzogen hätte. Denn gerade dieser Bezirk ist von den Spektroskopikern viel zu wenig beachtet worden. Kayser und Runge schreiben, daß sie im sichtbaren Aluminiumspektrum von $670\ \mu\mu$ an keine einzige Linie erhalten hätten. Bei Thallium finden sie außer der grünen nur noch eine „schwache“ Linie bei $5528,3$.⁴⁾ Tatsächlich beobachtet man leicht ein starkes rotes und ein immer noch kräftiges grünes Linienpaar des Aluminiumbogens und bei Thallium eine ganze Reihe von Paaren und einzelnen Linien im Rot und Grün. Daß diese Linien, welche meistens den betreffenden Hauptserien an-

1) H. Becquerel, Compt. rend. 99. p. 374—376.

2) W. Ritz, Physik. Zeitschr. 9. p. 521. 1908.

3) W. Ritz, Ann. d. Phys. 11. p. 264. 1903.

4) Diese Linie erhalten auch A. Hagenbach und H. Konen (Phot. 96 ihres Atlases), schreiben sie aber dem Magnesium zu, obwohl die noch stärkeren Magnesiumlinien fehlen.

gehören, früheren Beobachtern entgingen, liegt hauptsächlich wohl, wenigstens bei Thallium, Zink, Magnesium und Cadmium, an der Unschärfe dieser Linien, welche in der Hauptserie mit wachsender Serienordnungszahl schnell zunimmt und an einer zur Wahrnehmung stark verbreiteter Linien ungünstig hohen Dispersion. Während die roten Linien noch einigermaßen scharf, und bei ihrer Stärke kaum zu übersehen sind, erscheinen die grünen Thalliumlinien z. B. meist schon so unscharf, daß man sie kaum mehr als Linien bemerken würde. Während diese Unschärfe für die erste Wahrnehmung und die Messung dieser Linien sehr ungünstig ist, erleichtert sie andererseits doch die Zuordnung zusammengehöriger Serienlinien. Die Paare der Thalliumhauptserie haben z. B. alle genau denselben Typus der Unschärfe, ebenso die Triplets der Hauptserien von Zn, Cd, Mg, so daß man mit größter Sicherheit beim ersten Blick diese Triplets herausgreifen konnte, nachdem ihr Aussehen durch ein Beispiel bekannt war. Zur genauen Messung mußten dann allerdings kompliziertere Vorrichtungen genommen werden, wie Geissleröhren oder Quarzlampen, um die Linien im Vakuum scharf zu erzeugen.

Während es leicht war, die Glieder einer Hauptserie nach ihrem Aussehen aus dem Spektrum herauszugreifen, war es sehr schwer, die bisher üblichen rechnerischen Beweise für ihre Zusammengehörigkeit zu einer Serie zu erbringen. Denn alle die neuen Hauptserien befolgen nur sehr roh die bisher bekannten Gesetze früher gefundener Serien. Auch die von Hrn. Ritz vorgeschlagene Verbesserung der Rydbergschen Serienformel wird den niederen Gliedern der neuen Serien nicht gerecht.¹⁾ In die Rydbergsche Tabelle der Schwingungsdifferenzen aufeinanderfolgender Serienglieder lassen sich nur die höheren Glieder der neuen Serien in üblicher Weise einordnen. Die Abweichung ist nicht so stark wie bei der von Rydberg erkannten „isolierten Magnesiumserie“, welche ebenfalls die Formel von Ritz nicht befolgt, liegt aber im selben Sinne.

1) Versuche, ein weiteres Glied in die Formel von Ritz einzufügen, brachten durchaus nicht den erwarteten Erfolg.

Trotz der mangelhaften Darstellung der Serien durch mathematische Ausdrücke irgendwelcher Form kann man nicht zweifeln, daß die angegebenen Serienglieder richtig sind, und daß sie in der angegebenen Weise die Hauptserie der betreffenden Elemente bilden. Denn es gelingt, durch Vergleichung ihrer höheren Glieder mit ähnlich verlaufenden anerkannten Serien die Grenzen der neuen Serien ziemlich genau zu bestimmen und ihre Zusammengehörigkeit mit den bereits lange bekannten II. Nebenserien nachzuweisen. Mit den Grenzen hat man dann auch die Terme, auf welche sich das neue Kombinationsprinzip des Hrn. Ritz bezieht. Durch Anwendung dieses, wahrscheinlich exakt gültigen Prinzipes gelingt schließlich die Einordnung aller stärkeren Linien, deren in Thallium eine recht große Zahl vorhanden ist, in das Serienbild. Rückwärts schließend kann man in diesem Erfolge eine sehr überzeugende Bestätigung der getroffenen Anordnung der Hauptserie erblicken. In der Tat dürften nunmehr die Spektren von Thallium und Aluminium zu den am vollständigsten bekannten Serienspektren gehören. In den Spektren von Zink und Cadmium treten außer der Hauptserie und den nach dem Kombinationsprinzip zu den drei Tripletserien gehörenden Linien neue Schwingungsgebilde auf, welche die intensivsten Linien dieser Elemente betreffen. Von den Gesetzen dieser neuen Schwingungen sind besonders bei Magnesium und Calcium Andeutungen erhalten.

Experimentelle Einzelheiten.

Mit einer Siemens-Schuckertschen Bogenlampe $nl^{400}/_{403}$, ausgestattet mit „A“-Kohlen der Firma Gebr. Siemens gelang es, sehr ruhig und zwischen 15 und 22 Amp. konstant brennende Bögen von Metaldämpfen herzustellen. Die untere dickere Kohle wurde dazu etwas angebohrt, und die Höhlung mit dem Metalle ausgefüllt. Die Konstanz, zwar immer noch ungenügend für die Messung von Energiekurven, gestattete, bei allmählich erlangter Übung die ultraroten Linien mit einer Genauigkeit von etwa 1—2 Å.-E. „einzustellen“ (vgl. I p. 540). Nicht dieselbe Bogenkonstanz erhielt ich mit Salzen der Alkalien und Erdalkalien, weshalb nach mühevoller und dabei

doch unbefriedigender Erledigung des Calciumspektrums auf die Spektren von Strontium und Barium zunächst verzichtet wurde.

Die Linien des Thalliumspektrums erhielt man völlig scharf:

1. nach dem Vorgange von Goldstein¹⁾ mit einer Geissler-Röhre, in deren Kapillaren einige Stücke Thalliumkarbonat oder Thalliumchlorür gelegt waren. Die Röhre mit Hochspannungsgleich- oder Wechselstrom von ca. 0,05 Amp. betrieben gab 2 Stunden lang ein sehr helles Spektrum, welches photographiert wurde;

2. mit einer Quarzglasvakuumbogenlampe mit Thalliumelektroden. Wenn man in einem seitlichen Ansätze etwas TiCl verdampfte, konnte der Bogen entzündet werden, der an der Anode ein ziemlich intensives Thalliumspektrum zeigte. Das reine Thalliummetall verdampft im Vakuum erst bei Rotglut so weit, daß der Bogen zündete und stationär brannte. Den Bogen in reinem Thalliumdampfe erhielt ich daher nur für kurze Zeit während fortdauernder kräftiger Erhitzung der Röhre, deren Elektroden dabei energisch gekühlt werden mußten. Da diese Thalliumlampe fortdauernder sachgemäßer Bedienung bedurfte, konnte sie für das Ultrarot nicht verwendet werden.

Zink und Cadmium wurden im Luftbogen, dann aber zur genauen Messung der stärkeren ultraroten und aller sichtbaren Linien im Vakuumbogen mit Hilfe der vorzüglichen Quarzglaslampen von Stark und Küch²⁾ untersucht. Diese Lampen brennen mit der Zentralen von 440 Volt bei 6 Amp. nach einmaliger guter Evakuierung so gleichmäßig, daß sie ermöglichten, Energiekurven der starken ultraroten Linien zu messen. Das anfangs bei der Zn-Lampe störende, von fremden Gasen herrührende Bandenspektrum verschwand sehr bald aus dem hier untersuchten Spektralgebiete.

Der Spektrograph für die Untersuchung des Rot, Gelb und Grün bestand aus einem Rowlandschen Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius in einer von H. Hermann³⁾ be-

1) E. Goldstein, Ann. d. Phys. 27. p. 773. 1908.

2) J. Stark u. R. Küch, Physik. Zeitschr. 6. p. 438. 1905.

3) H. Hermann, Diss. Tübingen 1904; Ann. d. Phys. 16. p. 684. 1905.

schriebenen Anordnung. Das Licht des Spaltes wurde von einem Brashearschen Hohlspiegel parallel dem Gitter zugesandt, so daß in der Entfernung des halben Krümmungsradius vom Gitter das Spektrum scharf war. Man hat den Vorteil stark vermehrter Helligkeit und punktförmiger Abbildung, aber den Nachteil, daß die Dispersion sich ziemlich stark ändert, und daß zu beiden Seiten der Normalen die Fehler der Abbildung bald beträchtliche werden. Das Gebiet von 7700 bis 4200 Å.-E. I. Ordnung wurde mit genügender Schärfe abgebildet.

Man exponierte von 7100 bis 5800 Å.-E. auf Platten von Wratten und Wainright, von da an gewöhnlich auf „haltbaren Silbereosinplatten“ von Perutz. Auch ließ sich eine Millimeterskala entlang dem Spektrum befestigen, an welcher Linien mit einer Genauigkeit von etwa 1° Å.-E. schnell und bequem abgelesen werden konnten.

Außer diesem Spektroskop wurde häufig zur Orientierung ein Hilgersches Wellenlängenspektroskop mit konstanter Ablenkung um 90° benutzt. Außerdem photographierte ich das Thalliumspektrum auch mit einem Zeiss-Löwe-Prismenspektrographen und erhielt dadurch einige sehr schwache und unscharfe Linien, welche im Gitterspektrum nicht mehr hervortraten.

Die Linien wurden soweit wie irgend möglich an die neue¹⁾ Hartmannsche²⁾ „definitive Rowlandsche *R*-Skale“ angeschlossen. Dies gelang indessen nur, soweit Linien der Tabb. I und II von Hartmann zur Verfügung standen. Die dort aufgeführten Cd, He, Hg, Li, Na, Zn-Linien und einige Eisenlinien wurden benutzt. Der Anschluß an diese Skale hat nur für die scharfen, im Vakuum erzeugten Linien Bedeutung. Die hier zu betrachtenden Linien des Luftbogens sind alle hauptsächlich nach Rot verbreitert und zeigten niemals eine Spur von Umkehrung. Sie wurden infolge davon stets bei zu großen Wellenlängen eingestellt, und zwar auch bei Einstellung auf

1) Die älteren Hartmannschen Zahlen: Zeitschr. f. wiss. Photogr. I. p. 234. Tab. XI. 1903, welche von den neuen abweichen, habe ich nicht benutzt.

2) Physik. Zeitschr. 10. p. 123. Tabb. I u. II. 1909.

ihre „Spitzen“ nach Kayser. Die Thalliumlinien, welche auch im Vakuum erzeugt sind, bieten sehr interessante Beispiele für diese Fehler der Einstellung bei einseitig verbreiterten Linien. Vielfach habe ich beim Luftbogen an mit erschienenen Eisenlinien angeschlossen oder an Helium-, Argon- oder Neon-Linien, welche im Spektrum erzeugt und soweit wie möglich auf die „R-Skale“ bezogen wurden. Besonders Neon ist für Rot ein sehr brauchbares Vergleichsspektrum, weil die Linien sehr hell und sehr scharf sind. Die Messungen von Baly fand ich im allgemeinen bis auf weniger als 0,05 Å.-E. in Übereinstimmung mit meinen Messungen.

Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung des Ultrarot ist im wesentlichen dieselbe wie in Abhandlung I. Die Konstante der Anordnung wurde fortlaufend mit Hilfe der Heliumlinie 10830,42 Å.-E. in I. und II. Ordnung oder der Hg-Linie 10140,58 Å.-E. kontrolliert. Um die durch „Einstellung“ bei Bogenlinien erreichte Genauigkeit zu zeigen, seien Messungen einiger Zink- und Cadmiumlinien angeführt, bei denen dieselben Linien erstens durch „Einstellungen“ mit dem Luftbogen und zweitens etwa 4 Wochen später nach Beschaffung der Vakuumlampen durch Energiekurvenmessung ermittelt sind. Jede Zahl ist das Resultat einer Messungsreihe. I bedeutet in I. Ordnung gemessen, II in zweiter. n E. bedeutet durch n Einstellungen ermittelt. Bei der Bildung der Gesamtmittel haben diese Werte je nach der Anzahl Einstellungen und der benutzten Ordnung verschiedene Gewichte erhalten. Bei den Resultaten mit der Vakuumlampe sind die Wertungen der Einzelresultate unter „Gew.“ angegeben. Wie in Abhandlung I gebe ich überall eine Fehlergrenze an. Es sind von mir als noch möglich geschätzte Fehler. Größere Fehler halte ich für ausgeschlossen. Natürlich ist die Voraussetzung, daß die Linie einfach ist. Ferner bezieht sich dies auf die Linie, wie sie unter den angegebenen Verhältnissen beobachtbar ist. Eine einseitig nach Rot verbreiterte Linie wird auch bolometrisch notwendig zu hoch gefunden. Dieselbe Linie, im Vakuum scharf erzeugt, könnte daher von der Luftbogenlinie um größere Beträge abweichen, als die angegebene Fehlergrenze beträgt (vgl. Tab. I).

Tabelle I.

Vergleich von „Einstellungen“ mit „Energiekurvenmessungen“.

Einige Zinklinien.

	Int. I 100—400 mm			I 100—200 mm			I 40—80 mm			20—40 mm		
	11057,95	I 4 E.		18056,3	I 3 E.		18152,2	4 E.		18199,4	I 4 E.	
Luftbogen „Einstellungen“	56,5	II 4		54,4	I 6		52,2	5		197,0	I 9	
	54,7	I 8		55,8	II 2		50,0	12		200,3	II 2	
	54,4	II 7		55,7	I 10		52,5	6		197,2	I 10	
										199,2	I 7	
										198,9	I 6	
Mittel	11055,4 ± 2			18055,6 ± 1,5			18151,4 ± 2			18198,3 ± 2		
Vakuumlampe „Energiekurven“		22 mm			10 mm			8 mm			3,9 mm	
	11055,18	Gew. 1		18054,97	Gew. 2		18151,33	Gew. 2		18197,76	Gew. 2	
	5,48	2		4,74	2		1,66	2		8,19	2	
	5,56	2		5,10	1		1,94	1		7,05	1	
	5,52	1		4,83	1		1,07	1				
	4,83	1										
Mittel	11055,37 ± 0,5			18054,89 ± 0,3			18151,50 ± 0,5			18197,79 ± 0,6		

Tabelle I (Fortsetzung).

Einige Cadmiumlinien.

	Int. 100—300 mm		I 100—200 mm		I 80—100 mm		I 30—100 mm		I 20—200 mm	
	10396,2	I 2 E.	13981,7	8 E.	14330,3	4 E.	14476,9	3 E.	15158,0	8 E.
Luftbogen „Einstellungen“	7,0	II 3	81,1	6	28,5	6	75,6	6	55,7	15
	5,3	I 2	80,6	8	30,0	8	75,3	9		
	5,4	I 9			29,4	9	75,0	11		
	5,4	I 5								
	5,9	II 6								
Mittel	10395,7	$\pm 1,5$	13981,1	± 2	14329,6	± 2	14475,4	$\pm 1,5$	15156,8	± 3
Vakuumlampe „Energiekurven“	Int.	28 mm	11 mm	9,8 mm	4,6 mm ¹⁾				5,6 mm	
	10395,15	Gew. 1	13979,44	Gew. 1	14327,91	Gew. 2	14474,72	Gew. 2	15154,66	Gew. 2
	5,10	2	9,00	2	7,76	1	4,28	1	4,02	1
	5,25	1	9,03	1	8,18	2	4,68	2	5,27	2
Mittel	10396,17	$\pm 0,3$	13979,22	$\pm 0,5$	14327,99	$\pm 0,5$	14474,62	$\pm 0,5$	15154,78	$\pm 0,7$

1) Nach der Breite der Energiekurve doppelt ca. 2,7 Å.-E. Abstand der Komp.

Int.
mm
10
20
20
30
40
50
50
50
1000

da d
sich
welle

durch
seher
ausso
tensi
Mess
Linie
zünd
deute
angal
Hilfe
Boge
als in

mäßig
Falle
Linie
aber
Beob
die G
glaub
nung

Die Intensitätsangaben beim Luftbogen sind sehr rohe, da die Intensität sehr schwankt. Die Wellenzahlen, welche sich in den späteren Tabellen finden, entsprechen den Vakuumwellenlängen (vgl. Anhang 1).

Jedes Spektrum ist sorgfältig von 7500—29000 Å.-E. durchforscht. Es ist unwahrscheinlich, daß eine Linie übersehen ist, deren Intensität mehr als 10 mm Galvanometerausschlag erzeugte. Dagegen sind Linien mit kleinerer Intensität als 5 mm nur dann aufgeführt, wenn sie in mehreren Messungsreihen sicher gemessen wurden. Bei allen aufgeführten Linien habe ich mich überzeugt, daß sie bei der ersten Entzündung des mit frischem Materiale beschickten Bogens bedeutend intensiver sind, als angegeben ist. Die Intensitätsangaben beziehen sich auf die Galvanometerausschläge, mit Hilfe deren die Linie eingestellt ist. Dabei hatte sich der Bogen eingebraunt und leuchtete konstanter, aber schwächer als im Anfang.

Alle Beobachtungen lagen fertig vor, ehe die Gesetzmäßigkeiten gefunden waren. Ich habe absichtlich in keinem Falle neue Beobachtungen gemacht, um nach schwächeren Linien zu suchen, welche vorher nicht gefunden waren, welche aber doch nach den Gesetzen wahrscheinlich existieren. Die Beobachtungen genügten nämlich in den meisten Fällen, um die Gesetze mit großer Sicherheit beweisen zu können. Ich glaube nicht, daß weitere Beobachtungen mit gleicher Anordnung die Sicherheit nennenswert vermehrt hätten.

Tabelle II.

Thallium, Luftbogen. Bolometrische Beobachtungen.

Int. mm	λ Luft	Fehler- grenze	"	Bemerkungen
10	8376,5	2	11934,9	
20	9136,5	3	10942,1	
20	9171,1	5	10900,8	
30	9512,8	2	10509,3	vielleicht doppelt 9509, 9516
60	10292,3	3	9713,36	nur bei sehr hellem Bogen vorhanden
50	10492,5	2	9528,08	bei dünnem Dampf
80	10496,4	4	9524,54	„ dichtem „
50	11482,2	2	8706,78	
1000	11513,22	0,5	8683,33	Becquerel 11500, Lewis 11511,7

Tabelle II (Fortsetzung).

Int. mm	λ Luft	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen
80	11594,5	0,5	8622,47	
10	11690,7	4	8551,54	zweifelhaft, nur zweimal gefunden
15	12491,8	2	8003,07	
20	12728,2	4	7854,47	zweifelhaft, nur einmal gefunden
150	12736,4	1	7849,42	
700	18013,8	0,8	7682,085	
100	14515,5	1	6887,34	breit
8	14592,6	3	6850,96	} fließen zusammen
25	14597,8	1	6848,52	
150	16123,0	2	6200,67	
180	16340,3	2	6118,19	
5	20485,8	5	4880,12	} sehr unsicher
5	21397,9	5	4672,11	
30	21803,0	0,5	4535,305	
3	27023,7	2	3699,47	zweifelhaft
3	27027,6	?	3698,94	sehr unsicher
40	27889,6	0,5	3584,60	vorzügliche Normale für Wellenlängen- messungen

Tabelle III.

Konkavgitter. Luftbogen.

Int. ¹⁾ mm	λ Luft	Fehler- grenze	ν
7	6714,215	0,05	14889,73
10	6550,375	0,05	15262,16
1	6420,66	0,05	15570,50
4	5584,715	0,05	17901,16
6	5528,625	0,1	18082,76
2	5489,00	0,1	18213,28
1	5137,01	0,1	19461,27
3	5110,36	0,2	19562,72
1	5093,46	0,5	19627,66
2	4891,29	0,2	20438,90
1	4760,8	0,2	20999,14

Kayser und Runge 5528,3 als schwache Linie, Huggins²⁾ 6547.

1) Nach der Photographie geschätzt, größte Intensität ist 10.

2) W. Huggins, Phil. Trans. p. 139. 1864.

Tabelle IV.

Konkavgitter, Vakuumlichtquelle.
(Goldsteinröhre oder Quarzglaslampe).

Int.	λ Luft	Fehlergrenze	ν
6	6713,92	0,08	14890,39
8	6549,99	0,08	15263,05
2	5584,195	0,02	17902,80
4	5528,118	0,02	18084,39
2	5109,65	0,02	19565,45

Tabelle V.

Zeiss'scher Prismenapparat, Luftbogen.

Int.	λ Luft	Fehlergrenze	ν	Bemerkungen
2	4906,5	0,3	20375,6	
3	4891,3	0,2	20438,9	
1	4768,7	1	20964,3	Sämtliche Linien sind unscharfe breite Streifen, am unschärfsten und breitesten die schwächsten
4	4760,8	0,2	20999,1	
8	4678,3	0,3	21369,4	
2	4617,4	0,3	21651,3	
1	4574,8	0,5	21852,9	
0	4548,1	1	21981,2	

Die Hauptserie des Thalliums.

Tabelle VI.

Stärkere Linie.

m	λ Luft beob.	ν beob.	λ Luft ber.	λ beob.-ber.
2	5850,670	18684,2	5850,670	0
3	11513,22	8683,33	11610,40	- 97,18
4	6549,99	15263,05	6550,40	- 0,41
5	5528,118	18084,39	5527,21	+ 0,91
6	5109,65	19565,45	5109,65	0
7	4891,29	20438,90	4891,46	- 0,17
8	4760,8	20999,1	4761,2	- 0,4
9	4678,3	21369,4	4676,7	+ 1,6
10	4617,4	21651,3	4618,4	- 1,0
11	4574,8	21852,9	4576,4	- 1,6
12	4548,1	21981,2	4545,1	+ 3,0

Tabelle VII.
Schwächere Linie.

m	λ Luft beob.	ν beob.	λ Luft ber.	λ beob.-ber.
2	3775,869	26476,67	3775,869	0
3	13013,8	7682,085	13207,8	-194,0
4	6713,92	14890,39	6718,34	-4,42
5	5584,195	17902,80	5584,195	0
6	5137,01	19461,27	5136,86	+0,15
7	4906,5	20375,56	4906,83	-0,33
8	4768,7	20964,3	4770,8	-2,1

Die berechneten Werte entsprechen der Formel

$$\nu = A - \frac{N}{(m + p_1 + \pi_1(A - \nu))^2}$$

Diese Formel wird in dieser Abhandlung benutzt, wenn nichts anderes besonders angegeben wird. N ist die universelle Rydbergsche Konstante 109675,0.

$$A = 22775,4.$$

Stärkere Linie

Schwächere Linie

$$p_1 = -0,136366$$

$$p_2 = -0,228009$$

$$\pi_1 = -5,72075 \times 10^{-6}$$

$$\pi_2 = -5,679766 \times 10^{-6}$$

Die I. Nebenserie des Magnesiums verläuft ähnlich wie die höheren Glieder der Serie der stärkeren Linien. Durch Vergleichung mit ihr, und unter Annahme der von Ritz berechneten Grenze der II. Nebenserie des Mg finde ich folgende Werte der Grenze der Thalliumserie:

aus $m =$	6	7	8	9
die Grenze	22789,7	22787,3	22787,8	22783,8
	im Mittel 22787,2.			

Dies ist ein sichererer Wert der Grenze als der oben für den Anschluß auch der niederen Glieder angenommene ($A = 22775,4$). Nach Ritz folgt aus der II. Nebenserie des Thallium

$$(2,5, s, \sigma) = 41469,6 - 18684,2 = 22785,4.$$

Die Übereinstimmung dieses Wertes mit der Grenze der neuen Serie und das Verhalten ihrer Triplets beweist, daß die letztere mit der II. Nebenserie ebenso zusammenhängt, wie es für die Hauptserie und II. Nebenserie bei den Alkalien, Helium

und Sauerstoff bekannt ist. Sie ist daher als Hauptserie des Thalliums anzusehen. Die Ordnungszahlen der II. Nebenserie, welche Ritz gewählt hat, sind um eine Einheit zu vermindern (ebenso wie es für die Numerierung der I. Nebenserie von Kayser und Runge schon bekannt ist).¹⁾ Es ist

$$A = (1,5, s, \sigma) = 22785,4.$$

Die Grundlinie der II. Nebenserie ist zugleich das Glied $m=2$ der Hauptserie. Während aber bei den genannten Spektren (Alkalien usw.) das beiden Serien gemeinsame Glied

$$(1,5, s, \sigma) - (2, p_1, \pi_1)$$

die intensivste Linie des Spektrum ist, und daher mit Recht als Grundlinie der Hauptserie angesehen wird, ist das hier nicht der Fall. Die Linien 11513 und 13014 sind beträchtlich lichtstärker als 5350,7 und 3775,9. Es dürften daher in Wirklichkeit wohl erstere die Grundlinien der Hauptserie sein, und es dürfte nur ein rein formaler Ausdruck des Rydbergschen Gesetzes sein, wenn sie mit in die Hauptserie einbezogen werden.

Die ausführliche Motivierung der letzten Betrachtungen entspricht analog den Verhältnissen bei den übrigen Spektren dieser Abhandlung, wo ich sie als erledigt voraussetze. Dasselbe gilt von der nun vorzunehmenden Einordnung der übrigen beobachteten Linien in das Seriensystem.

Ich setze:

$$\begin{aligned} (2, p_1, \pi_1) &= 41469,6, & (3, p_1, \pi_1) &= 14102,1, \\ (2, p_2, \pi_2) &= 49262,1, & (3, p_2, \pi_2) &= 15103,32, \\ (1,5, s, \sigma) &= 22785,4, & (2,5, s, \sigma) &= 10517,5, & (3,5, s, \sigma) &= 6097,5. \end{aligned}$$

$m =$	3	4	5	6
(m, d, δ)	13063,6	7214,4	4569,9	3153,1
(m, d', δ')	13145,6	7251,9	4590,4	3164,5

d, δ entsprechen der stärksten, $d', \delta', d'' \delta'', d''' \delta'''$ den schwächeren Nebenlinien der I. Nebenserie und zwar $d'' \delta'''$ der schwächsten. Bei Thallium und Aluminium ist nur eine

1) Vgl. H. Hermann, l. c. p. 25.

Nebenlinie d' δ' beobachtet, bei Zink und Cadmium zwei, und bei Quecksilber drei.¹⁾

Die angegebenen Werte der Terme, welche nachweisbare Kombinationen im Thalliumspektrum geben, folgen aus den angenommenen Seriengrenzen 41469,6 und 49262,1 der Nebenserien und 22785,4 der Hauptserie und den beobachteten Gliedern dieser Serien. Alle diese Werte und die drei Seriengrenzen können um dieselbe additive Konstante fehlerhaft sein, welche aber bei jeder Differenz zweier von diesen Werten eliminiert wird. Nicht eliminiert wird sie, wenn neue Terme, welche mit diesen Serien nicht zusammenhängen, mit den aufgeführten Termen Kombinationen bilden, wie es bei Mg z. B. der Fall zu sein scheint. Soweit die Beobachtungen nicht eigene sind, habe ich sie den Arbeiten von Kayser und Runge, einzelne auch Messungen von Rowland entnommen. Es sind überall die mir am sichersten scheinenden Wellenlängenmessungen benutzt, bei Zn und Cd z. B. die Werte, welche Hartmann nach Interferenzbeobachtungen auf die „R-Skala“ umgerechnet hat.

Es sind stets die Luftwellenlängen berechnet. Die Gesetze beziehen sich aber auf die Vakuumwellenlängen.

Kombinationen nach W. Ritz.

Parallel der I. Nebenserie läuft die Serie:

$$(1,5, s, \sigma) - (m, d, \delta).$$

$m =$	3	4	5	6
λ beob.	10292,3?	6420,65	5489,0	5093,46
λ ber.	10283,4	6420,45	5488,3	5092,26

Sie ist nur einmal bolometrisch beobachtet und auch nur einmal bei besonders dichtem Dampfe und intensivem Bogen photographiert. Die Linien sind vielleicht noch etwas unschärfer als die der Hauptserie und zeigen wie diese eine starke einseitige Verbreiterung nach Rot.

1) Man vgl. hierzu J. R. Rydberg, Wied. Ann. 50. p. 629. 1893 und C. Runge u. F. Paschen, Ann. d. Phys. 5. p. 725. 1901.

$(3, p_1, \pi_1) - (m, d, \delta) \text{ und } (3, p_1, \pi_1) - (m, d', \delta').$

$m =$	4	5	6
λ beob.	$\left\{ \begin{array}{l} 14515,5 \\ 14592,6 \\ \text{od. } 14597,8 \end{array} \right.$	10492,5	9136,5
λ ber.	$\left\{ \begin{array}{l} d \delta \ 14514,7 \\ d' \delta' \ 14594,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10488,0 \\ \text{od. } 10496,4^1) \\ 10513,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9130,8 \\ 9140,3 \end{array} \right.$

 $(3, p_2, \pi_2) - (m, d', \delta').$

$m =$	4	5	6
beob.	$\left\{ \begin{array}{l} 12728,2? \\ 12736,4 \end{array} \right.$	9512,8	8376,5
ber.	12733,2	9509,5	8373,75

$p_1 \pi_1$ gibt also mit beiden Linien $d\delta$ und $d'\delta'$ Kombinationen, mit der stärksten die intensivsten.

$p_2 \pi_2$, die schwächere Hauptserienkomponente, gibt nur mit der schwächeren Linie der I. Nebenserie Kombinationen, und zwar verhältnismäßig starke Linien.

 $(3 p_1 \pi_1) - (m, s, \sigma).$
 $(3, p_2, \pi_2) - (2,5, s, \sigma).$

$m =$	2,5	3,5	
beob.	27889,6	12491,8	beob. 21803,0
ber.	27889,5	12489,4	ber. 21800,7

Da sämtliche Kombinationen, in denen der Term $+(3, p_2, \pi_2)$ vorkommt, etwa um 3 Å.-E. höher beobachtet als berechnet sind, liegt die Vermutung nahe, daß die Linie 13013,8 aus irgend einem Grunde fehlerhaft beobachtet ist. Der Wert $(3, p_2, \pi_2) = 15100$ würde die Differenz beseitigen. Aber die entsprechende Wellenlänge 13008,2 ist mit der Beobachtung nur dann im Einklang, wenn die Linie im Luftbogen sehr stark einseitig nach Rot verbreitert ist. Die Kombinationen beweisen die Zugehörigkeit der Glieder $m=3$ zu der Hauptserie, welche durch die Formel nicht mit dargestellt wurden.

Die noch übrig bleibenden zwei Paare stärkerer Linien haben die Schwingungsdifferenz

 $(3, d, \delta) - (3, d', \delta').$

1) Bei dichtem Dampf.

Es ist wahrscheinlich, daß sie analog den Bergmannschen¹⁾ Serien zu deuten sind. Hr. Ritz deutet diese als

$$(3, d, \delta) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2).$$

Der Term $(m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2)$ sei hier $(m, \Delta p)$ geschrieben. Da die Formeln der Hauptserie nicht exakt ermittelt sind, und daher die Konstanten p_i und π_i nicht die wahren, den Verlauf der Serie regelnden Größen sind, läßt sich dies nicht prüfen. Es ergibt sich folgendes:

$(3, d, \delta) - (m, \Delta p)$ Bergmannsche Serie.

$m =$	4	5
λ beob.	16340,3	11594,5

Es sollte danach sein

$(m, \Delta p)$	6945,4	4441,1
-----------------	--------	--------

$3 \alpha' \delta' - (m, \Delta p).$

$m =$	4	5	6	7
λ beob.	16123,0	11482,2		9171,1

Es sollte sein

$(m, \Delta p)$	6944,9	4438,8	(ca. 3076)	2244,8
-----------------	--------	--------	------------	--------

Aus den Formeln der Hauptserie berechnet man nach Ritz²⁾

$m =$	4	5	7
$(m, \Delta p)$	7178,9	4552,0	2298,0

Obwohl der endgültige Nachweis, daß diese Deutung nicht richtig ist, erst möglich sein wird, wenn das richtige Seriengesetz bekannt sein wird, folgt aus dem übrigen Materiale dieses Aufsatzes, daß sie unwahrscheinlich ist. Die Abweichung meiner Beobachtungen an den entsprechenden Heliumlinien von dieser Deutung erklärt sich so sehr einfach. Auch bei Kalium versagt diese Deutung. Unabhängig von dieser Deutung bleibt die Entdeckung von Fowler, Saunders und Bergmann bestehen, daß diese starken Linien eine neue wichtige Serie bilden, welche gleichzeitig mit den bekannten Serien auftritt und $(3, d, \delta)$ zur Grenze hat, also, wie

1) Diese von Ritz entnommene Bezeichnung besagt nichts bezüglich der Priorität. Die ersten „Bergmannschen Serien“ sind von A. Fowler im Strontium und von F. A. Saunders im Calcium entdeckt.

2) Wobei aber die Werte p_1 und p_2 der Bezeichnung von Ritz vertauscht sind.

Runge¹⁾ zuerst hervorgehoben hat, zur I. Nebenserie in ähnlicher Beziehung steht, wie die Hauptserie zur II. Nebenserie. Ich werde ihre Terme mit $(m, \Delta p)$ bezeichnen, aber darunter die nach der Beobachtung wahrscheinlichen Werte der Terme verstehen.

Das Glied $m=7$ in der Serie $d'\delta'$ ist unsicher. Es ist allerdings möglich, daß die stärkeren Glieder $m=7$ in der Serie $d\delta$ und die Glieder $m=6$ in beiden Serien übersehen sind. In der Nähe von 9150 habe ich eingehendere Untersuchungen angestellt zur Festlegung der Linie 9136,5. Bei zwei unter fünf Messungsreihen bemerkte ich dabei die Linie 9171,1. Nicht so eingehend ist das Gebiet von 9150 bis 10292,3 behandelt, in dem nur die Linie 9512,8 bemerkt wurde.

Es bleiben nunmehr vom gesamten linienreichen ultraroten Thalliumspektrum nur wenige schwache und unsichere Linien übrig, deren Zugehörigkeit zum Thalliumspektrum wohl nicht einmal sicher sein kann.

Das übrige Bogenspektrum des Thallium enthält nach Kayser und Runge zwei Paare und drei schwächere Linien 2210,80, 2700,3 und 2945,15, welche noch nicht im Serienbilde aufgenommen sind. Von ihnen ist:

2700,3	$(2, p_1, \pi_1) - (5, \Delta p)$	ber. $\lambda = 2699,8$
2945,15	$(2, p_1, \pi_1) - (4, p_1, \pi_1)$	„ $\lambda = 2944,90$

Die Paare:

$(2, p_1, \pi_1) - (4, \Delta p)$	beob. 2895,52	ber. 2895,67
$(2, p_2, \pi_2) - (4, \Delta p)$	„ 2862,16	„ 2862,42
$(2, p_1, \pi_1) - (4, p_2, \pi_2)$	„ 2978,05	„ 2977,59
$(2, p_2, \pi_2) - (4, p_1, \pi_1)$	„ 2416,78	„ 2416,67

1) C. Runge, Physik. Zeitschr. 9. p. 1. 1908. Man vgl. dazu W. Ritz, Physik. Zeitschr. 9. p. 244. 1908. — Auch in bezug auf die Intensität ihrer Linien verhält sich die Bergmannsche Serie wie eine Hauptserie zur I. Nebenserie. Dagegen nimmt die Schwingungsdifferenz ihrer Paare nicht mit wachsender Ordnungszahl ab, wie bei der früher bekannten Hauptserie. Jedem Gliede $(3 d \delta)$, $(3 d' \delta')$, $(3 d'' \delta'')$ entspricht eine solche Bergmannsche Serie. Diese Serien laufen also mit der Schwingungsdifferenz jener Glieder parallel, wie die Linien der II. Nebenserie mit den Schwingungsdifferenzen der Glieder $(2 p_1 \pi_1)$, $(2 p_2 \pi_2)$, $(2 p_3 \pi_3)$ der ihnen gemeinsamen Hauptserienlinie. Die Glieder $(m d \delta)$, $(m d' \delta')$ usw. der I. Nebenserie rücken mit wachsendem m näher zusammen, wie die Glieder $(m p_1 \pi_1)$ der Hauptserie. Soll dies Zusammenrücken der Glieder ein Kriterium für die Hauptserie sein, so würde jede der zusammengesetzten Linien der I. Nebenserie eine Hauptserie bilden, und die zugehörigen Bergmannschen Serien die eine ihr zugehörige Nebenserie sein.

Tabelle VIII.

Aluminum.

Bolometrische Messungen. Luftbogen.

i	λ Luft	Fehler- grenze	"	Bemerkungen
50	8775,1	3	11392,8	
300	11255,5	1	8882,19	Becquerel 11280
400	13125,36	1,5	7616,79	} peut être multiple " 13615
200	13151,65 ¹⁾	1,5	7601,57	
20	16720,5	1	5979,07	
30	16752,2	1	5967,76	
5	21098,2	2,5	4738,46	nur zweimal gefunden
8	21163,8	-1,3	4723,22	

Mehrere Banden sind bemerkt, aber nicht gemessen.

Luftbogen. Konkavgitter.

4	6698,936	0,04	14923,68	
6	6696,269	0,04	14923,63	
5	5558,167	0,03	17986,61	
7	5557,283	0,03	17989,49	
2	5105,57	0,06	19581,08	in einer Bande, sehr unsicher, vielleicht doppelt 5105,32 u. 5105,82

Tabelle IX.

Die Hauptserie des Aluminiums.

Stärkere Linie $p_1 \pi_1$.

$m =$	2	3	4	5	6
beob.	3961,68	13125,4	6696,27	5557,28	5105,32?
ber.	4564,7	13125,4	6696,27	5557,28	5108,25
beob.-ber.	-603,0	0	0	0	-2,93?

Schwächere Linie $p_2 \pi_2$.

$m =$	2	3	4	5	6
beob.	3944,16	13151,65	6698,94	5558,17	5105,82?
ber.	4550,0	13151,65	6698,89	5558,17	5108,74
beob.-ber.	-605,8	0	+0,05	0	-2,92

$$\lambda = 22919,49, \quad p_1 = -0,26462, \quad \pi_1 = -3,80663 \times 10^{-6}, \\ p_2 = -0,266011, \quad \pi_2 = -3,79875 \times 10^{-6},$$

1) Genaue Koizidenz mit Zn 13151,4. Ist aber nicht Zn, da die stärkeren Zn-Linien völlig fehlen.

Trotz des mangelhaften Anschlusses bei $m = 2$ und der wenigen Serienglieder bilden diese Glieder zweifellos die Hauptserie. Aus $m = 3, 4$ und 5 läßt sich durch Analogie mit der II. Nebenserie der einfachen Linien des Heliums $\nu = 22900$ etwa als Grenze dieser Serie ermitteln. Andererseits folgt aus der II. Nebenserie ebenfalls $(1,5, s, \sigma)$ etwa gleich 22900 (Grenzen etwa 48128 und 48240). Genauere Berechnungen sind unmöglich, weil bei der II. Nebenserie zu wenige Glieder beobachtet sind, und weil keine Formel bekannt ist, welche die I. Nebenserie genügend darstellt. Die Zugehörigkeit von $m = 2$ und $m = 3$ wird außerdem in Analogie mit anderen Spektren bewiesen durch die Ritzschen Kombinationen. Ich nehme an $(1,5 s, \sigma) = 22919,49$.

Kombinationen nach W. Ritz.

		(3 $p_1 \pi_1$)	(3 $p_2 \pi_2$)
(3 $p_1 \pi_1$) - (2,5, s, σ),	beob.	21166,3	21098,2
	ber.	21159,7	21091,8
	beob.-ber.	+ 6,6	+ 6,4
		(3 $p_1 \pi_1$) - (4, d, δ)	(3 $p_1 \pi_1$) - (4, d', δ')
beob.	ber.	ber.	
16752,2	16748,4	16760,5	
		(3, p_2, π_2) - (4, d, δ)	3 $p_2 \pi_2$ - 4 d' δ'
beob.	ber.	ber.	
16720,5	16705,9	16717,9	

Die Differenzen deuten darauf hin, daß die Linien $13125,4$ und $13151,65$ aus einem unbekannten Grunde (einseitige Verbreiterung?) um $2-3 \text{ \AA.-E.}$ zu hoch beobachtet sind.

Bergmanns Serie (3, d, δ) - (m , d p) und (3 d' δ') - (m , d p).

$m =$	4	5
beob.	11255,46	8775,10
(m , d p) aus den Beob. ber.	6948,9	4488,3
nach Ritz ber.	6859,3	4389,4

Es bleiben noch außerhalb des Serienbildes die beiden von Kayser und Runge beobachteten, die Schwingungs-

differenz der II. Nebenserie genau oder angenähert zeigenden Paare, deren Deutung folgende sein kann:

	$(2 p_1 \pi_1) - (4 A p)$		$(2 p_2 \pi_2) - (4 A p)$
beob.	2426,22	und	2419,64
ber.	2426,10	„	2419,53

	$(2 p_1 \pi_1) - (6 p_1 \pi_1)$		$(2 p_2 \pi_2) - (6 p_2 \pi_2)$
beob.	2231,27	und	2225,77
ber.	2230,64	„	2225,17

Wenn die Deutung des zweiten Paares $(2 p_1 \pi_1) - (6 p_1 \pi_1)$ richtig ist, sollte man die Glieder niederer Ordnungszahl erwarten. Es ist aber nur ein einziges davon vielleicht vorhanden:

$$(2 p_1 \pi_1) - (5 p_1 \pi_1) \quad \text{ber. } 2312,84, \quad \text{beob. } 2312,56.$$

Es kommen aber ähnliche Kombinationen auch in anderen Spektren vor (z. B. bei Cd).

Tabelle X.

Zink. Luftbogen. Bolometrische Messungen.

i	λ Luft	Fehlergrenze	ν	Bemerkungen
4	10970,7	4	9112,70	
4	10979,4	3	9105,48	
250	11055,4	2	s. u.	Becquerel 1125
150	13055,6	1,5	s. u.	„ 1306
60	13151,4 ¹⁾	2	s. u.	
30	13198,3	2	s. u.	
23	13784,8	2	7252,42	Diese zwei Maxima sicher getrennt. Von einem dritten schwächeren bei größeren λ Andeutungen
15	13792,4	2	7248,43	
25	14039,5	3	7120,83	wahrscheinlich nicht 4681 III, weil 4810 III bedeutend schwächer ist
50	15682,1	1,5	6374,99	vielleicht doppelt 15681,3 u. 15685,0
20	16483,7	1,5	6064,98	
50	16490,3	1,5	6062,55	
100	16498,6	1	6059,50	
4	23903,2	3	}	zweifelhaft, vielleicht Bandenköpfe?
5	23933,5	3		
3	24045,7	3		

1) Genaue Koinzidenz mit Al 13151,65. Da die stärkeren Aluminiumlinien völlig fehlen, ist es nicht Aluminium.

Tabelle XI.

Zink. Quarzglaslampe. Bolometrische Messungen.

i	λ Luft	Fehlergrenze	ν
22	11055,37	0,5	9042,950
10	13054,89	0,3	7657,906
8	13151,50	0,5	7601,649
3,9	13197,79	0,6	7574,989

Tabelle XII.

Quarzglaslampe, Konkavgitter.

I. Die Triplets.

i	λ Luft	ν			
4	6943,474	14398,12	Hermann ¹⁾ , Luftbogen	6943,86	$i = 2$
6	6938,733	14407,96		6939,28	4
8	6928,582	14429,05		6929,03	6
6	5777,240	17304,60			
8	5775,645	17309,36			
10	5772,218	17319,65			
4	5311,039	18823,57			
6	5310,311	18826,15			
8	5308,714	18831,82			
0	5070,16	19717,8			
2	5069,667	19719,75			
4	5068,711	19723,48			

Fehlergrenze ca. 0,02 Å.-E., nur bei 5070,16 ca. 0,1 Å.-E.

Weitere Zinklinien der Quarzglas-Zinklampe.

i	2	8	4	20	6	8
λ	6914,15	6479,37	6471,19	6362,580 ²⁾	6239,43	6238,21
ν	14459,16	15429,41	15448,93	15712,62	16022,74	16025,87
i	7	10	5	10	9	10
λ	6214,89	5894,53	5182,175 ²⁾	4924,16	4916,275	4911,808
ν	16086,0	16960,24	19291,61	20302,47	20335,04	20353,54

Frühere Messungen: Huggins, Phil. Trans. 154. p. 139. 1866: 6211, 5894, 4924, 4911 im Zn-Funken.

1) H. Hermann, l. c. p. 23, findet dies Triplet, spricht es aber irrtümlich dem Zn ab, da es auf einer seiner Aufnahmen fehle. Hermanns Wellenlängen sind meist um 0,3 Å.-E. zu hoch.

2) Wellenlängen Hartmann entnommen.

Tabelle XIII.

Die Hauptserie des Zink.

Stärkste Linie. $\nu = A - (m, p_1, \pi_1)$.

$m =$	2	3	4	5	6	7
λ Luft beob.	4810,712	18054,89	6928,582	5772,218	5808,714	5068,711
ber.	5575,36	18054,89	6929,02	5772,218	5809,000	5069,26
beob.-ber.	-764,65	0	-0,44	0	-0,29	-0,55

Mittlere Linie. $\nu = A - (m, p_2, \pi_2)$.

λ Luft beob.	4722,34	18151,50	6938,733	5775,645	5810,311	5069,687
ber.	5486,93	18151,50	6939,19	5775,645	5810,63	5070,18
beob.-ber.	-764,59	0	-0,46	0	-0,32	-0,51

Schwächste Linie. $\nu = A - (m, p_3, \pi_3)$.

λ Luft beob.	4680,310	18197,79	6943,474	5777,240	6311,039	5070,16
ber.	5440,45	18197,79	6944,01	5777,240	6311,38	5070,61
beob.-ber.	-760,14	0	-0,54	0	-0,34	-0,45

$$A = 22090,24.$$

$$p_1 = -0,186406, \quad \pi_1 = -3,94880 \times 10^{-6},$$

$$p_2 = -0,191533, \quad \pi_2 = -3,94428 \times 10^{-6},$$

$$p_3 = -0,193878, \quad \pi_3 = -3,94979 \times 10^{-6}.$$

Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung liegen bei dieser vorzüglich beobachteten Serie sämtlich weit außerhalb der Fehlergrenzen. Durch Wahl einer anderen Grenze kann man eine etwas bessere Übereinstimmung erzielen, entfernt sich dadurch aber bezüglich der Grenze von der Wahrheit.

Ritzsche Kombinationen.

$(1,5, s, \sigma) - (3, d, \delta)$	beob. 10979,4	ber. 10980,6
$(3, p_1, \pi_1) - (4, d, \delta)$	18784,8	18785,4
$(8 p_1 \pi_1) - (4 d' \delta')$	13792,4	13791,6
$(3 p_2 \pi_2) - (2,5 s, \sigma)$	24045,7	24043,2

Die Kombination $(3 p_1 \pi_1) - (2,5, s, \sigma)$ $\lambda = 24372$ scheint übersehen zu sein.

Nimmt man für die Terme $(m, \Delta p)$ der Bergmannschen Serie des Zinks die Werte an:

$m =$	4	5
$(m, \Delta p)$	6927,4	4438,6,

so folgen:

$(3 d'' \delta'') - (4 \Delta p)$	beob. 16488,7,	ber. 16479,7
$(3 d' \delta') - (4 \Delta p)$	16490,3	16489,8
$(3 d \delta) - (4 \Delta p)$	16498,6	16501,8

$(2 p_1 \pi_1) - (m, \Delta p)$

		$2 p_1 \pi_1$	$2 p_2 \pi_2$	$2 p_3 \pi_3$
$m = 4$	beob.	2781,33	2751,49	2786,96
	ber.	2781,30	2751,52	2787,20
$m = 5$	beob.	2601,03	2575,15	2562,70
	ber.	2601,18	2575,12	2562,57

Die zwei von Kayser und Runge bemerkten Triplets blieben bisher außerhalb der Serien.

$2 p_1 \pi_1 - 3 p_1 \pi_1$ beob. 3515,26, ber. 3515,28 (vgl. Cadmium)

Es bleiben außerhalb der Serien die starken ultraroten Linien 11055,37, 15682,1 und vier schwächere, ebenso die starken sichtbaren: 6362, 5894, 5182.

Tabelle XIV.

Cadmium. Luftbogen. Bolometrische Messungen.

i	λ Luft	Fehlergrenze	ν	Bemerkungen
15	7348,0	2	s. u.	
10.	7384,2	1	s. u.	
5	7393,3	3	s. u.	sehr unsicher, nur einmal beobachtet
200	10395,7	1,5	s. u.	Becquerel 1050
25	11268,4	2	8872,01	
13	11630,8	3	8595,57	
150	13981,1	2	s. u.	
90	14329,6	2	s. u.	
8	14354,45	2	6964,607	
65	14475,4	1,5	s. u.	
35	14853,9	2	6730,42	
110	15156,8	3	s. u.	
7	15258,0	3	6552,18	
60	15713,5	2	6362,25	
30	16401,5	2	6095,35	
50	16433,8	1,5	6088,37	
100	16482,2	1	6065,51	

Tabelle XV.

Quarzglas-Vakuumlampe. Bolometrische Messungen.

i	λ Luft	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen
28	10895,17	0,3	9617,262	
11	13979,22	0,5	7151,551	
9,8	14827,99	0,5	6977,466	
4,6	14474,62	0,5	6906,787	sicher doppelt. Abstand der Kom.
5,6	15154,78	0,7	6596,807	ponenten 2,7 Å.-E.

Tabelle XVI.

Luftbogen. Konkavgitter. Okulare Messung an der Skale.

i	λ Luft	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen
8	7346,5	0,5	13608,2	gut zu sehen
2	7385,3	1,5	13536,8	
1	7399,2	2,5	13511,3	sehr schwer zu sehen.

Tabelle XVII.

Vakuumbogen. Konkavgitter. Photographische Messung.

Die Triplets.

8	6099,393	16390,62
6	6111,729	16357,54
4	6116,395	16345,06
6	5598,989	17855,49
4	5604,903	17836,66
2	5607,068	17829,76
1	5339,692	18722,56

Fehlergrenze 0,02 Å.-E., bei 5339,69 0,04 Å.-E.

Weitere Cadmiumlinien der Quarzglas-Cadmiumlampe.

Tabelle XVIII.

i	20	8	15	2	4
λ	6438,710 ¹⁾	6380,18	6325,404 ¹⁾	6128,87	5784,15
ν	15526,84	15793,05	15804,98	16311,78	17283,90
i	5	6	3	2	10
λ	5637,44	5378,42	5337,78	5297,87	5154,85 ¹⁾
ν	17733,70	18587,74	18729,44	18970,35	19393,9

1) Wellenlängen Hartmann entnommen.

i	10	8	5	2	5
λ	4662,525 ¹⁾	4614,35	4615,57	4615,93	4511,51
ν	21441,69	21665,6	21659,9	21658,2	22159,4

i	9	10			
λ	4415,83	4413,23			
ν	22639,6	22652,8			

	5378,2	5337,2	Thalén	} Funken
	5379,3	5338,6	Eder und Valenta	
4662,7	4415,9	4413,2	Eder und Valenta.	

Tabelle XIX.

Die Hauptserie des Cadmium.

Stärkste Linie. $A - (m, p_1, \pi_1)$.

$m =$	2	3	4	5	6	7
λ Luft beob.	5086,01	13979,22	7346,5	6099,393	5598,989	5339,65
ber.	5882,69	13979,22	7346,7	6099,393	5549,33	5340,12
beob.-ber.	-796,68	0	-0,2	0	-0,34	-0,47

Mittlere Linie. $A - (m, p_2, \pi_2)$.

$m =$	2	3	4	5	6
λ Luft beob.	4800,09	14327,99	7385,3	6111,73	5604,90
ber.	5584,3	14327,99	7383,2	6111,73	5605,23
beob.-ber.	-784,2	0	-2,1	0	-0,33

Schwächste Linie. $A - (m, p_3, \pi_3)$.

$m =$	2	3	4	5	6
λ Luft beob.	4678,35	14474,62 ¹⁾	7399,2	6116,395	5607,07
ber.	5448,96	14474,62	7397,3	6116,395	5607,43
beob.-ber.	-770,61	0	-1,9	0	-0,36

$$A = 21049,9$$

$$p_1 = -0,126822, \quad \pi_1 = -4,60760 \times 10^{-6},$$

$$p_2 = -0,1439845, \quad \pi_2 = -4,57032 \times 10^{-6},$$

$$p_3 = -0,150186, \quad \pi_3 = -4,60253 \times 10^{-6}.$$

1) Doppelt, kommt auch zweimal vor.

Kombinationen nach Ritz.

	λ Luft	
	ber.	beob.
$(3 p_1 \pi_1) - (4 d \delta)$	14852,6	14853,9
$(3 p_2 \pi_2) - (4 d \delta)$	14478,15	14474,62
$(3 p_3 \pi_3) - (4 d \delta)$	14331,4	fließt mit 14329,60 zusammen
$(3 p_3 \pi_3) - (4 d' \delta')$	14359,3	14354,45
$(3 p_3 \pi_3) - (4 d'' \delta'')$	14348,2	

Annahme der Werte $(m, \Delta p)$.

$m =$	4	5
$(m, \Delta p)$	6952,0	4441,0
	ber.	beob.
$(3 d \delta) - (4, \Delta p)$	16480,1	16482,2
$(3 d' \delta') - (4, \Delta p)$	16430,5	16433,8
$(3 d'' \delta'') - (4, \Delta p)$	16398,7	16401,5
$(3 d \delta) - (5, \Delta p)$	11654,2	
$(3 d' \delta') - (5, \Delta p)$	11629,4	11630,8
$(3 d'' \delta'') - (5, \Delta p)$	11613,5	

Triplets außerhalb der früheren Serien nach Kayser u. Runge.

	$(2 p_1 \pi_1) - (4 \Delta p)$	$(2 p_2 \pi_2) - (4, \Delta p)$	$(2 p_3 \pi_3) - (4, \Delta p)$
beob.	2961,64	2862,36	2818,66
ber.	2961,73	2862,43	2818,70
	$(2 p_1 \pi_1) - (5, \Delta p)$	$(2 p_2 \pi_2) - (5 \Delta p)$	$(2 p_3 \pi_3) - (5, \Delta p)$
beob.	2756,69	2670,81	2632,29
ber.	2756,66	2670,44	2632,33
	$(2 p_1 \pi_1) - (4 p_1 \pi_1)$	$(2 p_2 \pi_2) - (4 p_1 \pi_1)$	
beob.	3005,53	2903,24	
ber.	3005,34	2903,15	
	$(2 p_1 \pi_1) - (3 p_1 \pi_1)$	$(2 p_2 \pi_2) - (3 p_2 \pi_2)$	$(2 p_2 \pi_2) - (4 p_2 \pi_2)$
beob.	3729,21	3595,64	2908,85
ber.	3729,20	3595,51	2909,19

Auf eine neue Serie, welche den Term $(x) = 13314,8$ enthält, deutet folgendes hin:

	$2 p_1 \pi_1 - (x)$	$(2 p_2 \pi_2) - (x)$
beob.	3649,74	3500,09
ber.	3649,76	3500,13
	$(x) - (4, \Delta p)$	$(x) - (5, \Delta p)$
beob.	15713,50	11268,36
ber.	15712,13	11268,09

Diese neue Serie sowie die Einordnung der starken Linien 10395,17, 15154,78, 6438,71, 6325,4, 5154,8, 4662,5 bedarf weiterer Untersuchung.

Tabelle XX.

Magnesium. Luftbogen. Bolometrische Messungen.

<i>i</i>	λ Luft	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen
35	7655,3	2	s. u.	
200	8807,3	0,6	11351,1	Hermann 8806,96 wohl besser
30	9258,3	1	10798,2	
30	10812,9	1	9245,73	
10	10963,2	2	9119,05	wahrscheinlich doppelt. Wenn nicht, $\lambda = 10967,3 \pm 1,5$, $\nu = 9115,60$
20	10969,85	1	9113,53	
(15)	11054,3	2	9043,80	ist wohl Zink 11055,4
120	11828,8	1,5	8451,66	
50	12083,2	2	8273,69	
100	14877,1	1,5	6719,93	möglicherweise doppelt, vgl. d. Folg.
(60)	14874,6	3	6721,05	mehrfach so doppelt eingestellt
(100)	14879,7	2	6718,75	
60	15028,3	3	6652,34	
10	15759,1	3,5	6343,85	
35	15768,3	1	6340,15	
60	17108,1	1	5843,61	
5	23963,6	5	4171,88	} möglicherweise Köpfe von Banden
8	23977,1	4	4169,53	
15	23991,3	2	4167,07	

Becquerel: 899 intensiv, 1047? schwach, 1200 breit und vielleicht doppelt, 1212. Die erste ist wohl 8807, die anderen sind nicht zu identifizieren.

Im Gitterspektrum des Magnesiumbogens haben den charakteristischen Hauptserienlinientypus der Unschärfe folgende an der Skale abgelesene Linien. Sie sind sehr verwaschen, treten aber bei frischer Bogenfüllung glänzend aus den Banden hervor.

Int.	λ Luft	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen
5	7657,9	4	s. u.	deutlich neben K 7665 gesehen
5	6315,6	2	15829,5	leicht zu sehen
8	5783,4	2	17286,2	nur mit frischer Bogenfüll. zu sehen

Wegen der Unschärfe dieser Linien hätte eine photographische Messung die Genauigkeit kaum vergrößert. Als Triplets sind sie, wohl aus demselben Grunde, nicht erkannt. Das Mittel aus der bolometrischen und okularen Messung der ersten Linie ist:

$$\lambda = 7656,6, \quad \nu = 13057,05.$$

Tabelle XXI.

Die Hauptserie des Magnesiums.

		$p_1 \pi_1$	$p_2 \pi_2$	$p_3 \pi_3$
$m = 2$	ber.	5688,48	5677,65	5672,56
	beob.	5183,84	5172,87	5167,55
	beob.-ber.	-504,64	-504,78	-505,01
$m = 3$	ber.	15024,3	15037,7	15048,8
	beob.	{ (15024,3)	{ (15032,7)	
		15028,3		
$m = 4$	ber.	7651,6	7652,9	7653,5
	beob.	bolom. 7655,3	okular 7657,9	
$m = 5$	ber.	6315,6	6316,0	6316,2
	beob.	6315,6		
$m = 6$	ber.	5784,0	5784,3	5784,4
	beob.	5783,4		
ν				
$A = 20466,7,$	$p_1 = -0,118815,$	π_1	$\left. \vphantom{\begin{matrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{matrix}} \right\} = -4,94804 \times 10^{-6}.$	
	$p_2 = -0,114395,$	π_2		
	$p_3 = -0,114669,$	π_3		

Kombinationen nach Ritz.

$$(3 p_1 \pi_1) - (4 d \delta) \text{ beob. } \lambda = 15768,3 \quad \nu = 6340,15,$$

$$\left. \begin{matrix} (3 p_2 \pi_2) \\ (3 p_3 \pi_3) \end{matrix} \right\} - (4 d \delta) \quad \text{,,} \quad \lambda = 15759,1 \quad \nu = 6343,85.$$

Aus diesen beobachteten Werten folgt:

$$(3 p_1 \pi_1) = 13812,55, \text{ also } (1,5 s \sigma) - (3 p_1 \pi_1) \lambda = 15024,3,$$

$$\left. \begin{matrix} (3 p_2 \pi_2) \\ (3 p_3 \pi_3) \end{matrix} \right\} = 13816,25, \quad \text{,,} \quad (1,5 s \sigma) - \left\{ \begin{matrix} (3 p_2 \pi_2) \\ (3 p_3 \pi_3) \end{matrix} \right\} \lambda = 15032,7.$$

Diese Werte von $m = 3$ der Hauptserie stehen in den Klammern. Mit ihnen folgt weiter:

$$\begin{array}{ll} (3 p_1 \pi_1) - (5 d \delta) & (3 p_2 \pi_2) - (5 d \delta) \\ \text{beob. } 10969,85 & 10963,15 \text{ (als eine Linie beob. } 10967,3) \\ \text{ber. } 10967,3 & 10963,15 \end{array}$$

Für die weiteren Gesetzmäßigkeiten ist es nötig, Rydbergs isolierte Magnesiumserie¹⁾ heranzuziehen. Diese Serie folgt anderen Gesetzen, als die übrigen bekannten Serien. Rydberg stellt sie durch eine vier Konstanten enthaltende Interpolationsformel dar und findet (mit den Luftwellenlängen) die Grenze 26631,44. Ich berechne diese Serie mit den Vakuumwellenlängen nach der Formel

$$\nu = A - (m, x), \quad (m, x) = \frac{109675,0}{\left(m + X + \frac{x}{m}\right)^2},$$

$$A = 26612,7, \quad X = -0,65967, \quad x = 0,736052.$$

$m =$	3	4	5	6	7	8	9 ²⁾
beob. λ	8806,96	5528,75	4703,33	4352,18	4167,81	4058,45	3987,08
ber.	8573,43	5523,75	4703,51	4352,18	4167,76	4058,24	3987,67
beob.-ber.	+231,22	0	-0,18	0	+0,05	+0,21	+0,59

Die Grenze ist demnach 26612,7. Bei derselben Grenze und der Form

$$(m, x) = \frac{109675,0}{(m + X' + x' \sqrt{(m, x)})^2}, \quad X' = -0,69749, \quad x' = 0,00306594$$

sind die Differenzen

$m =$	3	4	5	6	7	8	9
beob.-ber.	+4,27	0	+1,14	0	-0,27	-0,37	+1,15

Diese letzte, bei niederem m besser angepaßte Formel ergibt für $m = 2$

	ber.		beob.
$(m, x) =$	32009,6	statt	32456,3
$\nu =$	5396,9	„	5843,6
$\lambda =$	18523	„	17108,1

Die Linie 17108,1 ist demnach wahrscheinlich Grundlinie dieser Serie. Die mangelhafte Berechnung liegt an der mangel-

1) J. R. Rydberg, Wied. Ann. 50. p. 626. 1893.

2) Linie sehr unscharf.

haften Formel und der weiten Extrapolation. Nur noch die Fehler der Grenze haben folgende Werte der Terme (m, x)

$m =$	2	3	4	5
$\lambda =$	17108,1	8806,96	5523,75	4703,83
(m, x)	32456,3	15261,1	8530,3	5357,1

$m =$	6	7	8	9
$\lambda =$	4352,18	4167,81	4058,45	3987,08
(m, x)	3642,1	2626,0	1979,7	1538,8

Die Terme (m, x) bilden ähnliche Kombinationen wie die Terme ($m d \delta$) und ($m p \pi$).

(2, x) - (1,5, s, σ) ber. 8338,32 beob. 8339,24 (Hermann)

	$2 p_1 \pi_1 - (5, x)$	$2 p_2 \pi_2 - (5, x)$	
beob.	2768,57	2765,47	ein von Kayser und Runge
ber.	2768,51	2765,38	bemerktes Paar.

Nicht sehr beweiskräftig, aber möglich sind:

	$(3 p_1 \pi_1) - (5, x)$	$\left. \begin{matrix} (3 p_2 \pi_2) \\ (3 p_3 \pi_3) \end{matrix} \right\} - (7, x)$
beob.	11828,8	beob. 8929,35 (Hermann)
ber.	11823,4	ber. 8933,95

Annahme der Werte (4, Δp) = 6987,4, (5, Δp) = 4461,6.

	$(3 d \delta) - (4, \Delta p)$	$(3 d \delta) - (5, \Delta p)$
beob.	14877,1	10812,9
ber.	14877,4	10813,1

Falls 14877,1 doppelt ist, folgt aus den zwei beobachteten Linien 14874,6 und 14879,7, daß die Linien der I. Nebenserie mindestens doppelt sind, entsprechend den Termen

stärkste Linie z. B.

$(3 d \delta) = 13706,2$	$\lambda = 3838,30$
$(3 d' \delta) = 13708,45$	$\lambda = 3838,64$

Aus den einfach beobachteten Linien 3838,44 usw. folgt ($3 d \delta$) = 13707,2. Eine kompliziertere Struktur dieser Linien

der Beobachtung durch Unschärfe entgangen, ist in Analogie mit entsprechenden Spektren wahrscheinlich.

	(3, x) - (4, A p)	(3, x) - (5, A p)
beob.	12083,2	9258,3
ber.	12083,2	9257,2

Tabelle XXII.

Calcium. Luftbogen. Bolometrische Messungen.

i	λ	Fehler- grenze	ν	Bemerkungen	
200	8499,3	1	11762,5	Lehmann {	Hermann {
400	8542,6	0,5	11702,9		
300	8662,6	0,8	11540,9		
30	9250,8	2	10807,0	doppelt	
10	9546,8	3	10471,9		
70	9694,5	3	10312,35		
500	10345,0	1,5	9663,89		
50	12821,6	1,5	7797,23	vielleicht doppelt 12819,1 u. 12825,6	
30	13098,0	3	7667,83		
15	16144,8	3	6192,30		
20	16162,2	3	6185,63		
25	16200,0	3	6171,18		
30	16432,6	3	6083,84		
40	19310,6	1	5177,11		
50	19452,9	1	5139,25		
30	19507,1	1	5124,96		
60	19777,4	1	5054,92		
10	19817,3	2	5044,75		
90	19859,9	2	5033,93	wahrscheinlich doppelt {	λ ν 19856,9 5034,69 19864,6 5032,74
8	19917,5	3	5019,37		
30	19935,8	1	5014,74		
10	19946,8	3	5011,98		
10	22610,0	3	4421,63		
25	22624,6	2,5	4418,78		
40	22655,9	1,5	4412,67		

Eine große Anzahl schwächerer Linien lasse ich als unsicher fort, obwohl unter ihnen mehrere wahrscheinlichen Kombinationen entsprechen. Beobachtungen im sichtbaren Teil sind nicht gemacht, da es gänzlich aussichtslos schien, Gesetzmäßigkeiten im Calciumspektrum zu finden. Nachträglich ergab sich aber doch folgendes:

Tabelle XXIII.

Die Triplethauptserie des Calciums.

Grenze $(1,5, s, \sigma) = 17759,85$.

$m =$	2	3		4
		wahrscheinl.	beob.	
$(1,5, s, \sigma) - (m, p_1, \pi_1)$	6162,46	19852,8	19856,9 ¹⁾	
(m, p_1, π_1)	33982,75	12724,13	12725,17	
$(1,5, s, \sigma) - (m, p_2, \pi_2)$	6122,46	19915,8	19935,8 ²⁾	9546,8
(m, p_2, π_2)	34088,75	12740,08	12745,11	7288,0
$(1,5, s, \sigma) - (m, p_3, \pi_3)$	6102,99	19948,3	19946,8	
(m, p_3, π_3)	34140,85	12748,25	12747,87	

Tabelle XXIV.

Die Grundlinie der I. Tripletnebenserie.

	Gruppe 1	$\Delta \nu$	Gruppe 2	$\Delta \nu$	Linie 3
λ beob.	19916,0		19507,1		19310,6
ν beob.	5019,75	105,21	5124,96	52,15	5177,11
$(3 d'' \delta'')$ beob.	28963,00		28963,79		28963,74
λ beob.	19864,6 ³⁾		19452,9		
ν beob.	5032,73	106,52	5139,25		
$(3 d' \delta')$ beob.	28950,02		28949,50		
λ beob.	19777,4				
ν beob.	5054,92				
$(3 d \delta)$ beob.	28927,83				

Die Größen $(3 d' \delta')$ beobachtet, welche als Differenzen $(2 p_i, \pi_i) - \nu$ ermittelt sind, geben als Mittelwerte:

$$3 d \delta = 28927,8 \quad 3 d' \delta' = 28949,8 \quad 3 d'' \delta'' = 28963,74.$$

1) Gestört durch eine zweite daneben fallende Linie.

2) Diese Abweichung ist nicht aufgeklärt. Hier fallen drei Linien dicht zusammen. Die beobachtete 19917,5 kann wegen zu geringer Intensität nicht Hauptserienlinie sein.

3) Gestört durch 19856,9 $m = 3$ der Hauptserie.

Ihre Schwingungsdifferenz von 22,0 bzw. 13,9 kehrt wieder bei den von Kayser und Runge zuerst bemerkten und von F. A. Saunders¹⁾ vervollständigten „engen Triplets“. Die von Saunders erkannte Serie dieser engen Triplets hat nach seiner Berechnung für die Luftwellenlängen die Grenzen 28930,0, 28952 und 28965,8. Mit den Vakuumwellenlängen finde ich völlige Übereinstimmung, wenn als Grenzen die obigen Mittelwerte von $(3 d^i \delta^i)$ genommen werden. Da auch die als $m = 2$ und $m = 3$ berechneten Glieder mit Sicherheit fehlen, hat diese Serie alle Eigenschaften der Bergmannschen Serien und ergibt:

Stärkste Linie. Saunders Serie enger Triplets.

$m =$	4	5	6	7	8
$\lambda =$	4586,12	4098,82	3876,2	3754,2	3678,5
$\nu =$	21798,9	24390,4	25791,1	26629,7	27177,6
$(m, d p) =$	7128,9	4537,4	3136,7	2298,1	1750,2

Die außerdem noch auftretenden Triplets gleicher Schwingungsdifferenz, deren stärkste Linien sind:

$m =$	I	II	4	5	6	
λ	5601,51	5270,45	4512,73	4059,1	3844,0	λ
ν	17847,5	18968,3	22153,4	24629,3	26007,1	ν
(m, x)	11080,3	9959,5	6774,4	4298,5	2920,7	$(m, d' p)$

sollten ebenfalls Kombinationen der Terme $3 d^i \delta^i$ sein. Die drei 4, 5, 6 überschriebenen Linien könnten eine zweite Bergmannsche Serie bilden. Für die Deutung der Triplets I und II fehlt ein Anhalt. Ich behalte für Ca nunmehr die Nummerierung der I. Nebenserie bei, welche von Kayser und Runge gewählt ist.

Die Anordnung der Hauptserie und die Deutung der starken zusammengesetzten ultraroten Linie, welche durch vorhandene Formeln nicht beweisbar sind, folgen aus der Existenz nunmehr zu erwartender Ritzscher Kombinationen.

Kombinationen nach Ritz. Tripletserien.

Eine Gruppe beobachteter Linien bei 6160 Å.-E. entspricht einer solchen nach der Kombination $(3 d^i \delta^i) - (3 p_i \pi_i)$

1) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 21. p. 195. 1905.

berechneten, aber wegen ungenauer Beobachtung im Ultrarot nur angenähert:

		3 d δ	3 d' δ'	3 d'' δ''
3 p ₁ π ₁	{ beob.	6169,87	6161,60 ¹⁾	
	{ ber.	6170,14	6161,72	
3 p ₁ π ₂	{ beob.		6166,75	6161,60 ¹⁾
	{ ber. ²⁾		6167,47	6162,10
3 p ₂ π ₃	{ beob.		6169,36	6164,02
	{ ber.		6170,44	6165,14

(3 p₁ π₁) - (5 d δ), ((5, d, δ) = 6554,45 genommen).

	3 p ₁ π ₁	3 p ₂ π ₂	3 p ₃ π ₃
beob.	16200,0	16162,2	16144,8
ber.	16201,3	16162,2	16141,9

3 d'' δ'' - (m, s, σ).

m =	3,5	4,5
beob.	4226,91	3933,80
ber.	4228,24	3935,62

(4 d' δ') - (4, Δ p).

	4 d δ	4 d' δ'	4 d'' δ''
beob.	22655,9	22624,6	22610,0
ber.	22652,9	22624,7	22605,8

Vereinzelt dastehende Kombinationen.

(2 p ₂ π ₃) - (4, Δ' p)	beob.	3653,62	ber.	3653,16
(1,5, s, σ) - (II, x)	„	12819,1	„	12816,3
	bzw.	12821,6		
(1,5, s, σ) - (6, Δ p)	„	6833,5 ³⁾	„	6836,61

Der Term (y) = 18588,5 kommt vor:

(y) - (6, Δ p)	beob.	6471,85	ber.	6470,14
(2 p ₁ π ₁) - (y)	„	6498,97	„	6493,97
(2 p ₂ π ₂) - (y)	„	6449,99	„	6449,53

Calcium und die übrigen Erdalkalien haben im Ultraviolett Anfänge eines neuen Systems von drei Dubletserien.

- 1) Also einmal beobachtet, aber zweimal verglichen.
- 2) Mit dem wahrscheinlichen Werte berechnet.
- 3) Beobachtet von Lehmann.

Dies ist durch die magnetische Aufspaltung von Runge und mir wahrscheinlich gemacht. Ritz stellte eine Formel für die II. Nebenserie dieser Dublets auf, aus deren Konstanten die Grenzen der drei Serien folgen. Die I. Nebenserie dieser Dublets hat ihre Grundlinie wahrscheinlich im Rot und lautet:

Calcium. Dublets. I. Nebenserie.

	$(2 p_1 \pi_1) = 60423,1$	$(2 p_2 \pi_2) = 60646,0$
	$m = 3$	$m = 4$
λ	8499,3	3181,40
$\mp \nu = (2 p_1 \pi_1) - (m d' \delta')$	11762,5	31423,8
$(m d' \delta')$	72185,6	28999,3
λ	8542,6	3179,45
$\mp \nu = (2 p_1 \pi_1) - (m d \delta)$	11702,9	31443,0
$(m d \delta)$	72126,0	28980,1
λ	8662,5	3158,98
$\mp \nu = (2 p_2 \pi_2) - (m d' \delta')$	11540,9	31646,8
$m d' \delta'$	72186,9	28999,2

Daß die Werte $4, d, \delta = 28980,1$ und $4 d' \delta' = 28999,2$ innerhalb der Berechnungsfehler von Ritz übereinstimmen mit den Werten $3 d \delta$ und $3 d' \delta'$ der ersten Tripletnebenserie und zugleich innerhalb der Beobachtungsfehler von Kayser und Runge die gleiche Schwingungsdifferenz (22) wie diese besitzen, verdient Beachtung. Bestätigt sich dies, so würde hier ein gemeinsames Glied der zwei Systeme von Serien vorhanden sein.

Kombination der Dubletserien.

$$(1,5, s, \sigma) - (3, d' \delta) \text{ beob. } 7322,95 \text{ (Lehmann)} \quad \text{ber. } 7324,18$$

Notiz über die Deutung der Bergmannschen Serien durch
Hrn. W. Ritz.¹⁾

Das allgemeine Kombinationsprinzip des Hrn. W. Ritz hat sich ungemein fruchtbar in der Erkennung des gesetzmäßigen Baues der Spektren erwiesen. Es gibt besonders da sichere Kriterien, wo die bekannten Serienformeln völlig versagen, nämlich bei der Frage betreffs der Grundlinien aller

1) Man vgl. hierzu p. 640.

Serien. Dagegen ist die Ritzsche Deutung der Bergmannschen Serien wahrscheinlich nicht haltbar.

Zusammenstellung der Terme ($m, \Delta p$) berechnet aus den Beobachtungen.

	$m =$	4	5
Wasserstoff		6554,7	4387,0
Helium {	Doppellinien	6857,9	4388,8
	Einfache Linien	6856,4	4389,4
Thallium		6945,2	4440
Aluminium		6949	4438
Zink		6927,4	4438,6
Cadmium		6952	4441
Quecksilber ¹⁾		6938	4425
Magnesium		6987	4461,6
Calcium		7129	4537
		(6774)	(4299)

Nach Ritz sollte der Wert ($m, \Delta p$) dem für Wasserstoff von mir gefundenen Werte sich um so mehr nähern, je kleiner $p_1 - p_2$ ist, je enger also die Dublets oder Triplets der II. Nebenserie sind. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die nahe gleichen Werte bei Al und Tl, deren Dublets sehr verschiedene Aufspaltung besitzen, und vor allem Mg und Ca, welche die schmalsten Triplets, aber die größten Differenzen ihrer Größen ($m, \Delta p$) vom Wasserstoffwerte dieser Größe haben. Die Deutung der Bergmannschen Serien muß daher wie die der übrigen Serien der Zukunft überlassen bleiben. In vielen Fällen kommt die Deutung von Ritz der Wahrheit nahe, so bei Li, H, He und Na, deren Bergmannserien Ritz ohne seine Deutung kaum hätte angeben können.

Nachträge zu Abhandlung I.

1. Bei denjenigen Linien, deren Genauigkeit 0,5 Å.-E. überschreitet, ist zu berücksichtigen, daß die beiden angenommenen Normalen Helium 5875,870 und Hg 5460,97 auf Luft von 20° C. und 760 mm Druck bezogen sind. Da meine Messungen bei 17° C. und 730 mm Druck stattfanden, wären

1) Vgl. Anhang 4.

die Normalen auf diese Daten vorher umzurechnen. Es kommt genau auf dasselbe heraus, wenn man statt dessen die angegebenen Werte der Normalen beibehält und von 20°C. und 760 mm Druck auf das Vakuum korrigiert.¹⁾ Die in Abhandlung I geführten Vakuumwellenlängen sind infolgedessen:

	$\Delta\lambda$	$-\Delta\nu$
bei 10000 Å.-E. um 0,09 Å.-E.	0,08	
„ 20000 „ „ 0,17 „	0,041	

zu vergrößern, die Wellenzahlen um die Beträge $\Delta\nu$ zu verkleinern. In Abhandlung II sind die Korrekturen auf das Vakuum richtig angebracht.

2. Die Wellenlängenangaben in I und II werden auf Hartmanns²⁾ „definitives Rowlandsches“ System bezogen durch Multiplikation mit dem Faktor:

$$\frac{5875,842}{5875,870} = 0,999995 \text{ bzw. } \frac{5460,944}{5460,97} = 0,999995.$$

Sie sind also um 5×10^{-6} ihres Wertes zu verkleinern. Diese Korrekturen von 0,05 bis 0,10 Å.-E. liegen überall innerhalb der Fehlergrenze.

3. Ich habe noch folgende beiden Heliumlinien gefunden:

Int. mm	λ Luft	Int. mm	λ Luft
2,0	17004,20	1,1	19092,14
2,4	3,57	1,09	90,16
2,4	2,91	1,09	90,58
2,45	3,04	1,06	90,77
2,25	3,60	1,15	89,28
2,31	2,55		
1,76	2,83		
1,9	3,52		

Mittel: 17008,28

Mittel: 19090,58

Fehlergrenze 1 Å.-E.

Fehlergr. 1,5 Å.-E.

λ Vakuum 17007,85

λ Vakuum 19095,71

$\nu = 5879,638$

$\nu = 5236,778$

Es sind zweifellos die Kombinationen $(3, p, \pi) - (4, d, \delta)$ der beiden Seriensysteme des Heliumspektrum.

1) Hrn. W. Ritz verdanke ich den Hinweis auf diese Ungenauigkeit.

2) J. Hartmann, Physik. Zeitschr. Febr. 1909. p. 123.

Man berechnet:

$$(2p\pi) - (4d\delta) + (1,5s\sigma) - (2p,\pi) - \{(1,5s\sigma) - (3p\pi)\} = (3p\pi) - (4d\delta)$$

Doppel- linien	}	22356,97	+	9230,76	-	25707,82	=	5879,91
Einf. Linien	}	20310,98	+	4857,30	-	19931,81	=	5236,47

Die entsprechenden

ber. λ Luft sind	17002,49	und	19091,70
beob. λ „ „	17003,28	„	19090,58

4. Obwohl die Beobachtungen an Quecksilber nicht so vollständig sind, wie die neuen an Zn, Cd usw. (weil die Strahlung der benutzten Vakuumlampe nicht so intensiv ist, wie die eines unter Atmosphärendruck mit 20 Amp. brennenden Bogens) gelingt es, durch Analogie einige der gemessenen Linien mit einiger Wahrscheinlichkeit zu deuten:

Die Hauptserie des Quecksilbers.

	$m =$	2	3	4	5	
$(1,5 s \sigma) -$	{	$(m p_1 \pi_1)$	5460,944	11288,16	(6907,93)	(5804,18)
		$(m p_2 \pi_2)$	4358,504	12071,32		(5859,59)
		$(m p_3 \pi_3)$	4046,78	?	(7082,72)	(5890,05)

Grenze: 21829,93.

Kombinationen.

$(3p_1 \pi_1) -$	$(4d\delta)$	$(4d'\delta')$	$(4d''\delta'')$	$(4d'''\delta''')$
ber.	16883,0	16945,4	17011,5	17069,6
beob.		16940,4		17073,06 dopp. 6 Å.-E.

Annahme der Werte $(4, \Delta p) = 6938,3$, $(5, \Delta p) = 4425,4$.

	$(3d\delta) -$	$(3d'\delta') -$	$(3d''\delta'') -$	$(3d'''\delta''') - (4, \Delta p)$
ber.	17203,1	17099,4	16926,6	16918,5
beob.		17110,0 d. 8 Å.-E.		16919,84

	$(3d\delta) -$	$(3d'\delta') -$	$(3d''\delta'') -$	$(3d'''\delta''') - (5, \Delta p)$
ber.	12010,0	11959,2	11874,4	11870,6
beob.	12021,3 d. 7 Å.-E.		11887,7 d. 10 Å.-E.	

$(2p\pi) - (4, \Delta p)$.

	$(2p_1 \pi_1) -$	$(2p_2 \pi_2) -$	$(2p_3 \pi_3) -$
beob. K. u. R.	3011,17	2642,70	2524,80
ber.	3011,32	2642,71	2524,79

	$(2p\pi) - (5, \Delta p).$		
	$(2p_1\pi_1) -$	$(2\pi_2\pi_2) -$	$(2p_3\pi_3) -$
beob. K. u. R.	2799,76	2478,09	2374,10
ber.	2799,42	2478,09	2374,11

Der Term $(x) = 13474,2$ kommt vor:

$(x) - (4, \Delta p)$	ber. $\lambda = 15296,1$	beob. 15296,1
$(2p_1\pi_1) - (x)$	„ 3749,24	„ 3751,83 verbreitert
$(2p_3\pi_3) - (x)$	„ 3023,96	„ 3023,71 unscharf

3023,71 ist zugleich Linie der I. Nebenserie, hat aber als solche eine auffallend große Differenz gegen die Rechnung.

(Eingegangen 26. April 1909.)

2. Die Abhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten vom Mischungs- verhältnis; von Anton Lontus.

(Nach Untersuchungen aus dem physikalischen Institut der
Universität Halle.)

„Ist der Gasdiffusionskoeffizient eine Konstante oder ändert er sich mit dem Mischungsverhältnis bzw. Dichtigkeitsgefälle?“

Diese Frage ist bisher weder theoretisch noch experimentell völlig entschieden worden. Je nach den Voraussetzungen kommt die Gastheorie zu dem einen oder dem anderen Resultat; der Ansatz, wie er von Stefan¹⁾ und auch Maxwell²⁾ gemacht wird, führt in seinem Endergebnis zu einer Konstanz des Koeffizienten; O. E. Meyer³⁾ und in etwas veränderter Form auch Gross⁴⁾ entwickeln eine Theorie, deren Endformeln den Koeffizienten als Funktion des Mischungsverhältnisses geben.

Das Experiment muß über diesen Streitpunkt Klarheit schaffen. Die älteren Untersuchungen führen nicht zu einer sicheren Entscheidung.

In den letzten Jahren ist daher auf Anregung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn im physikalischen Institut der Universität Halle eine Reihe von Untersuchungen systematisch durchgeführt worden, die die Verhältnisse der Gasdiffusion klar legen sollten und nun zu einem gewissen Abschluß gelangt sind. Es sind dies die folgenden vier als Dissertationen erschienenen Arbeiten:

1. R. Schmidt, Über die Diffusion von Argon und Helium. Hall. Inaug.-Diss. 1904.⁵⁾

1) J. Stefan, Wiener Ber. 65. p. 323. 1872.

2) Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 199. 1868.

3) O. E. Meyer, Die kin. Theor. d. Gase p. 269. 1899.

4) G. Gross, Wied. Ann. 40. p. 424. 1890.

5) Ein Auszug findet sich Ann. d. Phys. 14. p. 801 ff. 1904.

2. O. Jackmann, Über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Dichtigkeitsgefälle. Hall. Inaug.-Diss. 1906.
3. R. Deutsch, Die Abhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis. Hall. Inaug.-Diss. 1907.
4. A. Lonius, Der Diffusionskoeffizient für Argon-Helium und seine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Hall. Inaug.-Diss. 1909.

Die folgenden Zeilen sollen eine kurze Übersicht über die Durchführung und die Resultate der Untersuchungen geben.

Da der für alle Versuche benutzte Diffusionsapparat schon ausführlich in dem Auszug der Schmidtschen Arbeit in den „Ann. d. Phys.“ (vgl. p. 664, Anm. 5) beschrieben und abgebildet ist, so werde ich hier nur die für das Verständnis notwendigsten Angaben bringen und im übrigen auf die zitierte Abhandlung verweisen.

Der Apparat ist für die Maxwell-Loschmidtsche Untersuchungsmethode eingerichtet: ein vertikal zu stellendes Rohr von gleichem kreisförmigen Querschnitt wird durch einen Hahn in zwei gleiche Hälften geteilt; nachdem die Gase in den Apparat übergeführt sind, — das spezifisch schwerere unten — wird die Diffusion durch Öffnen des Hahnes eingeleitet. Das nach bestimmter Zeit in beiden Rohrhälften befindliche Gas wird analysiert und aus dem Prozentgehalt der Diffusionskoeffizient berechnet.

Die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis kann auf zwei verschiedenen Wegen untersucht werden. Der erste, unvollkommenere, besteht darin, die obere Hälfte des Diffusionsrohres noch einmal zu teilen und den Inhalt der drei Rohrteile zu analysieren; man untersucht so an zwei Stellen mit verschiedenem Dichtigkeitsgefälle, aus dem sich das Mischungsverhältnis finden läßt. Auf diese Weise verfahren Schmidt und Jackmann; ein großer Nachteil der Methode besteht aber darin, daß an der oberen Trennungsstelle der Partialdruck der beiden diffundierenden Gase sich mit der Zeit ändert.

Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde von Deutsch und mir eine Modifikation der Methode nach Geheimrat Dorn angewandt. Sie benutzt das nur einmal geteilte Diffusionsrohr und läßt dann entweder ein Gemisch zweier Gase gegen das leichtere diffundieren oder umgekehrt das schwerere Gas gegen ein Gemisch der beiden Gase.

Hier bleibt alsdann der Partialdruck an der Trennungsstelle konstant und man hat zugleich den Vorteil, nur zwei Analysen ausführen zu müssen. Auch ist es möglich, das Mischungsverhältnis beliebig zu ändern.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten ist von Stefan und v. Obermayer durchgeführt worden. Sie gehen zwar von der Differentialgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

also von einem konstanten Koeffizienten aus, doch ist diese Näherung gestattet, wenn k nur wenig veränderlich ist mit dem Dichtigkeitsgefälle bzw. Mischungsverhältnis.

Ist u die Menge des schwereren Gases in dem unteren Rohrteil ($x = 0$ bis $x = a/2$, x = Abstand der betrachteten Stelle vom untersten Rohrende; a Gesamtrohrlänge), o die Menge des schwereren Gases im oberen Rohrteil, k der Diffusionskoeffizient, t die Zeitdauer der Diffusion, so gibt die oben angeführte Gleichung unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen für den einfachen Diffusionsvorgang zweier reinen Gase die Beziehung:

$$\frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \dots \right\}.$$

Der Quotient $u - o/u + o$ wird durch die Analysen bestimmt, a und t sind ebenfalls bekannt. Somit kann k gefunden werden; v. Obermayer hat eine Tabelle berechnet für kt als Argument unter Berücksichtigung von drei Gliedern der unendlichen Reihe. Aus ihr kann man umgekehrt bei gegebenem $u - o/u + o$ und t den Koeffizienten ermitteln.

Aus der v. Obermayerschen Formel leiten sich die Formeln für die speziellen Fälle leicht ab.

Für das zweimal geteilte Rohr ergeben sich die beiden Formeln:

1. Trennungsstelle $a/2$

$$\frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \dots \right\}.$$

2. Trennungsstelle $(3/4)a$

$$\left(\frac{u_1 - o_1}{u_1 + o_1} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{2} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} - \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} - \dots \right\}.$$

Auch für diese letzte unendliche Reihe kann trotz der negativen Vorzeichen die Tabelle benutzt werden, da das 2^{te} Glied sich erst in der 6^{ten} Dezimale bemerkbar macht.

Für die zweite Methode kommen drei Formeln in Betracht (Trennungsstelle $x = a/2$).

1. Diffusion eines Gases B gegen ein Gas A ¹⁾:

$$\frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} k t} + \dots \right\}.$$

2. Diffusion eines Gemisches von β Bruchteilen A , $(1 - \beta)$ Bruchteilen B gegen A ²⁾:

$$\frac{u - o}{u + o} \cdot \frac{1 + \beta}{1 - \beta} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} k t} + \dots \right\}.$$

3. Diffusion von B gegen ein Gemisch von β Bruchteilen A , $(1 - \beta)$ Bruchteilen B :

$$\frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{a^2} k t} + \dots \right\}.$$

Es sei noch bemerkt, daß Schmidt die v. Obermayersche Tabelle, die für eine Länge des Diffusionsrohres $a' = 866,2$ mm berechnet ist, auf $a = 999,3$ mm (Länge des Institutsapparates) umgerechnet hat. Die Volumina der beiden bzw. drei Rohrteile waren natürlich nicht genau gleich. Durch Auswägen mit Quecksilber wurden die Volumverhältnisse bestimmt und dann bei den Analysen eine entsprechende Korrektur angebracht.

Der aus der Tabelle gefundene Koeffizient k für die Temperatur ϑ und den Druck p wurde umgerechnet auf 15° und 760 mm durch die Formel

$$k = k' \left(\frac{1 + \alpha \cdot 15}{1 + \alpha \cdot \vartheta} \right)^n \cdot \frac{p}{760}.$$

Dabei ist $\alpha = 0,00367$ der Ausdehnungskoeffizient der Gase. Der Exponent ist

$n = 1,754$	für	H—O,
$n = 1,795$	„	N—O,
$n = 1,74$	„	H—CO ₂ ,
$n = 1,707$	„	H—N,
$n = 1,75$	„	He—Ar

1) A ist das schwerere Gas.

2) Vgl. Diss. Lonius p. 12, 13.

für die reinen Gase, für die Gemische wurden dieselben Zahlen gesetzt. Die ersten drei Werte sind von v. Obermayer experimentell bestimmt, die letzten aus $1 + (n_1 + n_2)/2$ berechnet, wobei n_1 und n_2 die Temperaturfaktoren der inneren Reibung sind, die im hiesigen Institut bestimmt wurden.

Die Versuche.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf die folgenden Gaskombinationen:

Wasserstoff-Sauerstoff	} Jackmann.
Wasserstoff-Stickstoff	
Stickstoff-Sauerstoff	
Wasserstoff-Sauerstoff	} Deutsch.
Wasserstoff-Kohlensäure	
Helium-Argon	Schmidt.
Helium-Argon	Lonius.

I. Die Versuche von Jackmann.

Sauerstoff und Wasserstoff wurden elektrolytisch gewonnen; der Stickstoff wurde durch Erwärmen einer Mischung von Chlorammonium, Kaliumbichromat und Kaliumnitritlösung dargestellt. Die Einführung der Gase in den Diffusionsapparat geschah auf das Sorgfältigste. Es waren dazu die Pipetten, die die Gase enthielten, durch ein System von Verbindungswegen und Hahnstücken mit dem Apparat verbunden, es gestattete ein bequemes Einleiten und auch Herausholen der Gase ohne Gasverluste. Evakuiert wurde mit einer Töpler-Hagen-Pumpe und später einer Sprengelpumpe. Eine genaue Beschreibung will ich hier nicht geben; ich verweise wiederum auf die Schmidtschen Angaben über den Gang der Versuche. Ein übersichtliches Bild des Aufbaues, wie er im Lauf der Untersuchungen als der praktischste erwiesen, findet sich am Schluß meiner Dissertation als Tafel.

Die Diffusionszeit betrug für $H-O$, $H-N$, wie auch für alle späteren Kombinationen, $1\frac{1}{2}$ Stunde; nur für $N-O$ wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden gewählt. Abgelesen wurde die Zeit an einem

Normalchronometer des Instituts oder einem $\frac{1}{5}$ Sekunde gebenden Chronographen, der mit dem Chronometer verglichen wurde.

Der Druck in den Diffusionsrohren, die stets mit etwas Überdruck gefüllt wurden, wurde durch eine momentane Verbindung mit der Atmosphäre auf den gerade herrschenden Barometerdruck gebracht. Ein Fuesssches Barometer diente zur Ablesung; die Temperatur des Apparates gab ein geeichtes Zehntelgradthermometer. Da der Diffusionsapparat gegen Temperaturänderungen besonders geschützt war, so waren die Schwankungen während eines Versuches nur gering, etwa $0,3^\circ$ in maximo.

Die Analysen der Gasgemische konnten in allen Fällen mit dem von Hempel konstruierten „Apparat für exakte Gasanalyse“ ausgeführt werden. Es wurde genau nach den Hempelschen Vorschriften verfahren. Die verschiedenen Analysen des gleichen Gemisches unterschieden sich um höchstens $\frac{1}{2}$ Proz., die Summe der relativen Mengen wichen von 100 um maximal 0,3 ab.

Ich lasse die Resultate folgen:

Es ist u der Gehalt am schwereren Gas im unteren Teil, o' der im mittleren, o'' im oberen Teil; ϑ , p , t sind Temperatur, Druck und Zeitdauer bei der Diffusion. k ist der Diffusionskoeffizient für die Stelle $x = a/2$, k_1 der Koeffizient für die Stelle $x = \frac{3}{4}a$.

Tabelle 1.

Diffusion von Stickstoff-Sauerstoff.

Nr.	u	o'	o''	ϑ	p	t	k	k_1
1	63,92	20,93	15,07	11,8	756,55	$1\frac{1}{2}$	0,073113	0,07354
2	63,88	20,88	15,18	11,7	758,70	$1\frac{1}{2}$	0,073586	0,073803
3	63,82	20,83	15,06	13,1	756,47	$1\frac{1}{2}$	0,072217	0,072487
4	63,82	20,81	15,14	12,4	755,70	$1\frac{1}{2}$	0,07288	0,07325
5	64,00	20,95	15,21	12,7	760,77	$1\frac{1}{2}$	0,07388	0,07358
							0,073035	0,073932

Tabelle 2.

Diffusion von Wasserstoff-Sauerstoff.

Nr.	u	o'	o''	ϑ	p	t	k	k_1
1	60,64	21,80	17,61	13,0	759,07	$\frac{1}{2}$	0,27518	0,27805
2	60,44	21,93	17,79	13,9	744,42	$\frac{1}{2}$	0,27352	0,27561
3	60,82	21,79	17,62	11,7	752,20	$\frac{1}{2}$	0,27295	0,27654
4	60,60	21,92	17,70	13,2	751,02	$\frac{1}{2}$	0,27472	0,27708
5	60,57	21,79	17,52	10,8	739,90	$\frac{1}{2}$	0,27060	0,27318
							0,27335	0,27609

Tabelle 3.

Diffusion von Wasserstoff-Stickstoff.

Nr.	u	o'	o''	ϑ	p	t	k	k_1
1	60,96	21,69	17,37	12,4	743,05	$\frac{1}{2}$	0,26411	0,26780
2	61,32	21,69	17,22	12,0	756,75	$\frac{1}{2}$	0,26533	0,26759
3	60,79	21,72	17,57	13,6	747,48	$\frac{1}{2}$	0,26838	0,27085
4	60,97	21,72	17,37	13,4	759,92	$\frac{1}{2}$	0,26805	0,27042
5	61,42	21,67	17,19	11,9	760,30	$\frac{1}{2}$	0,26528	0,26778
							0,26623	0,26889

II. Die Versuche von Deutsch.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden wieder elektrolytisch dargestellt. Die Kohlensäure wurde aus Natriumbikarbonat und Salzsäure gewonnen. Deutsch nimmt, wie schon erwähnt, bei seinen Versuchen nur das einfach geteilte Rohr und arbeitet mit Gemischen. Die Tabellenrubriken bleiben dieselben.

Tabelle 4.

Diffusion von Wasserstoff-Kohlensäure.

Nr.	u	o	ϑ	p	t	k
1	63,70	36,37	18,3	761,59	$\frac{1}{2}$	0,21596
2	62,96	37,10	20,6	748,09	$\frac{1}{2}$	0,21732
3	63,31	36,42	14,0	745,76	$\frac{1}{2}$	0,21993
						0,21774

Tabelle 5.

Diffusion von Wasserstoff-Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure.

(Nr. 1—3: 43,17 Proz. CO₂; Nr. 4—6: 47,76 Proz. CO₂)

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	27,95	15,51	14,6	759,65	$\frac{1}{2}$	0,21107
2	27,61	15,53	13,9	758,28	$\frac{1}{2}$	0,21605
3	27,82	15,59	16,8	747,29	$\frac{1}{2}$	0,20948
4	30,35	16,81	13,3	761,20	$\frac{1}{2}$	0,21255
5	30,48	16,94	12,6	770,43	$\frac{1}{2}$	0,21704
6	30,35	16,87	14,7	771,82	$\frac{1}{2}$	0,21487
						0,21351

Tabelle 6.

Diffusion von Wasserstoff und Kohlensäure-Kohlensäure.

(Nr. 1—4: 47,76 Proz. CO₂; Nr. 5—6: 53,76 Proz. CO₂)

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	80,84	67,05	14,2	754,40	$\frac{1}{2}$	0,22604
2	80,33	66,77	15,1	757,97	$\frac{1}{2}$	0,22877
3	80,28	66,77	15,2	757,60	$\frac{1}{2}$	0,23009
4	80,27	66,66	15,8	761,33	$\frac{1}{2}$	0,22785
5	82,73	70,86	15,8	747,67	$\frac{1}{2}$	0,22757
6	82,58	70,85	16,6	738,21	$\frac{1}{2}$	0,22598
						0,22772

Tabelle 7.

Diffusion von Wasserstoff-Sauerstoff.

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	59,82	40,19	14,8	749,30	$\frac{1}{2}$	0,28852
2	60,30	40,19	14,6	750,37	$\frac{1}{2}$	0,28019
3	60,72	39,74	12,4	757,85	$\frac{1}{2}$	0,27804
4	59,98	39,62	14,1	754,74	$\frac{1}{2}$	0,27836
						0,28003

Tabelle 8.

Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff-Wasserstoff.
(Gemisch: 50,96 Proz. O)

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	30,76	19,98	13,6	764,95	$\frac{1}{2}$	0,27508
2	30,73	19,97	13,9	762,89	$\frac{1}{2}$	0,27406
3	30,43	20,10	14,1	768,87	$\frac{1}{2}$	0,27934
						0,27616

Tabelle 9.

Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff-Sauerstoff.
(Gemisch: 50,96 Proz. O)

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	80,09	70,84	14,3	745,70	$\frac{1}{2}$	0,29091
2	80,43	71,03	14,4	744,73	$\frac{1}{2}$	0,28797
3	80,03	70,74	14,8	745,93	$\frac{1}{2}$	0,28915
						0,28934

III. Die Versuche von Schmidt und Lonius.

Das Helium wurde aus Monazitsand gewonnen, über die Darstellung vergleiche man die Arbeiten von H. Schultze¹⁾ und Schierloh.²⁾ Das von Schmidt hergestellte Helium hatte eine Dichte $D = 2,083$ ($O = 16$), es war noch durch ca. $\frac{1}{2}$ Proz. Argon verunreinigt. Schmidt setzt dies dadurch in Rechnung, daß er das Helium als Gemisch ansieht und dann mit der Formel rechnet, die für die Diffusion eines reinen Gases gegen ein Gemisch gilt. Das von mir dargestellte Helium wurde durch das Dewarsche Verfahren (Benutzung der Okklusionsfähigkeit der Kohle bei tiefer Temperatur) auch von dem Argon befreit, es war jetzt $D = 1,979$.

Das Argon wurde zum Teil direkt aus der Luft, zum Teil aus den Rückständen der flüssigen Luft beim Verdampfen gewonnen. Über die letzte Darstellungsart vergleiche J. Wachsmuth³⁾; sie hat den Vorzug, das Argon von Neon frei zu erhalten. Schmidt fand für sein Argon $D = 19,948$; ich er-

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 6. p. 303 ff. 1901.

2) Schierloh, Inaug.-Diss. Halle 1908.

3) J. Wachsmuth, Inaug.-Diss. Halle 1907.

hielt $D = 19,969$; der niedrigere Wert Schmidts ist wahrscheinlich durch Verunreinigung mit Neon zu erklären.

Die Analyse der Gasgemische konnte jetzt natürlich auf chemischem Wege nicht ausgeführt werden. Man ist auf Dichtebestimmung angewiesen. Infolgedessen erhielt auch das System zur Einleitung und Herausführung der Gase eine etwas andere Gestalt; es war so eingerichtet, daß die Gasmenge nach der Diffusion in eine Wägekugel übergeführt und dabei ihr Druck gemessen werden konnte.

Die Dichtebestimmungen wurden infolge der nur kleinen Mengen, um deren Wägung es sich handelte, besonders sorgfältig ausgeführt. Hr. Geheimrat Dorn stellte eine zu Radiumwägungen benutzte Wage zur Verfügung, die mit Spiegelablesung versehen und gegen Erschütterungen und Temperatureinflüsse besonders geschützt war. Bei jeder Wägung wurde für die Korrektion Temperatur, Barometer und Psychrometer abgelesen. Der Druck in der Wägekugel wurde manometrisch mit einem guten Kathetometer, Barometer und Thermometer bestimmt.

Es folgen jetzt wieder die Versuchsergebnisse:

Tabelle 10.

Diffusion von Helium-Argon (Schmidt).

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>θ</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>	<i>k</i> ₁
1	63,94	36,98	19,2	747,59	⁵ / ₁₂	0,25426	
2	64,37	36,67	17,2	737,23	⁵ / ₁₂	0,25270	
3	64,15	36,40	15,0	742,97	⁵ / ₁₂	0,25306	
4	64,50	36,05	14,0	765,11	⁵ / ₁₂	0,25606	
5	62,26	38,94	13,2	775,64	¹ / ₂	0,25320	
6	61,98	<i>o'</i> :	14,5	753,64	¹ / ₂	0,25412	0,24926
		<i>o''</i> :					
		33,82					
7	62,09	<i>o'</i> :	12,4	761,28	¹ / ₂	0,25521	0,25273
		<i>o''</i> :					
		33,55					
8	62,03	<i>o'</i> :	14,3	754,90	¹ / ₂	0,25381	0,24918
		<i>o''</i> :					
		33,78					
						0,25405	0,25040

Tabelle 11.

Diffusion von 37 Proz. He, 63 Proz. Ar gegen Helium (Lonius).

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	39,20	24,60	15,8	739,90	$\frac{1}{2}$	0,24810
2	39,62	24,57	12,5	749,43	$\frac{1}{2}$	0,25119
						0,24965

Tabelle 12.

Diffusion von 45 Proz. He, 55 Proz. Ar gegen Helium.

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	33,78	20,45	13,9	759,03	$\frac{1}{2}$	0,24286
2	33,37	20,98	18,7	743,26	$\frac{1}{2}$	0,24549
						0,24418

Tabelle 13.

Diffusion von Argon gegen 65 Proz. He, 35 Proz. Ar.

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	75,15	61,17	19,6	758,33	$\frac{1}{2}$	0,26048
2	74,54	59,99	17,0	752,73	$\frac{1}{2}$	0,25204
						0,25626

Tabelle 14.

Diffusion von Argon gegen 47 Proz. He, 53 Proz. Ar.

Nr.	<i>u</i>	<i>o</i>	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>k</i>
1	81,02	71,17	21,1	751,37	$\frac{1}{2}$	0,26244
2	80,88	71,14	22,3	753,67	$\frac{1}{2}$	0,26380
						0,26312

In der folgenden Tab. 16 stelle ich noch einmal die End-
 ergebnisse zusammen. Zugleich soll dadurch ein Bild der
 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsver-
 hältnis gegeben werden. Bezeichnet man nämlich mit N_1 die
 Anzahl der Moleküle des spezifisch schwereren Gases in der
 Raumeinheit, mit N_2 die Zahl der Moleküle des leichteren
 Gases und setzt $N_1 + N_2 = N$, so lassen sich die Mischungs-
 verhältnisse N_1/N und N_2/N für die Trennungsstelle $x = a/2$
 und auch $x = 3a/4$ aus den Angaben über die Zusammen-

setzung der benutzten Mischung berechnen, und zwar für $x=a/2$ direkt, für $x=3a/4$ durch ein bestimmtes Integral.

Eine zweite Rubrik gibt zugleich den theoretisch berechneten Wert des Koeffizienten. Benutzt wurde zur Rechnung die Formel von Gross in einer für die praktische Rechnung etwas umgeänderten Form¹⁾:

$$k = \frac{\pi}{16} \left\{ \frac{N_1}{N} \frac{\omega_1}{l_1} + \frac{N_2}{N} \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}} \right)^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right. \\ \left. + \frac{N_2}{N} \frac{\omega_2}{l_2} + \frac{N_1}{N} \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}} \right)^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right\}.$$

Es bedeutet dabei

ω die molekulare Geschwindigkeit,
 l die molekulare Weglänge.

Und zwar ist für 15° und 760 mm:

$$\omega = \sqrt{\frac{8 \cdot Q \cdot g \cdot h (1 + \alpha \cdot \vartheta)}{\pi \cdot \varrho}}, \quad l = \frac{\eta \cdot (1 + \alpha \cdot \vartheta)}{0,30967 \cdot \varrho \cdot \omega}.$$

$Q = 13,5957$ Quecksilberdichte,

$g = 981,14$ Schwerebeschleunigung,

$h = 760$ mm Normaldruck,

ϱ = Normaldichte [$H_2O = 1$],

η = Koeffizient der inneren Reibung.

In einer Nebentabelle 15 stelle ich die Hilfwerte zusammen.

Tabelle 15.

Gas	ϱ	$\eta \cdot 10^7$	$\omega \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$	$l \text{ (cm)}$
H	0,09005	878 ²⁾	173900	0,019099
O	0,0014294	2014 ²⁾	43649	0,010996
N	0,0012508	1744 ²⁾	45360	0,010442
CO ₂	0,001965	1464 ²⁾	37228	0,068177
He	0,017677	1960 ⁴⁾	124128	0,030433
Ar	0,0017840	2217 ⁴⁾	39072	0,010836

1) R. Deutsch, Inaug.-Diss. p. 26. Halle 1907.

2) F. Kleint, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 7. p. 154. 1905.

3) P. Breitenbach, Wied. Ann. 67. p. 814. 1899.

4) K. Schierloh, Inaug.-Diss. p. 27, 29. Halle 1908.

Diese Werte sind in die Grosssche Formel einzutragen, ebenso die Werte N_1/N und N_2/N ; k ist dann durch einfache Ausrechnung zu erhalten.

Tabelle 16.

Gas- kombination	$\frac{N_1}{N}$	k beob.	k ber.
O-H	0,5	0,27335	0,25938
(Jackmann)	0,252	0,27609	0,25488
N-H	0,5	0,26565	0,25466
(Jackmann)	0,235	0,26830	0,25311
O-N	0,5	0,073035	0,067348
(Jackmann)	0,467	0,073332	0,067184
O-H	0,25	0,27616	0,25358
(Deutsch)	0,5	0,28003	0,25820
	0,75	0,28934	0,26445
CO ₂ -H	0,25	0,21351	0,22844
(Deutsch)	0,5	0,21774	0,21627
	0,75	0,22772	0,20655
Ar-He	0,5	0,25405	0,25343
(Schmidt)	0,377	0,25040	
Ar-He	0,273	0,24418	0,26707
(Lonius)	0,315	0,24965	0,26436
	0,677	0,25626	0,24408
	0,763	0,26312	0,24045

Zum Schluß sei noch eine schematische Übersicht über die gefundenen Ergebnisse gegeben. Ich führe dazu die abkürzenden Bezeichnungen ein:

- + : zunehmender Diffusionskoeffizient bei zunehmendem Gehalt an dem spezifisch schwereren Gase.
- : abnehmender Diffusionskoeffizient bei zunehmendem Gehalt an dem spezifisch schwereren Gase.

Tabelle 17.

Gas- kombination	Beobachter	Experiment	Theorie von Gross
O-H	Jackmann	—	+
N-H	"	—	+
O-N	"	—	+
O-H	Deutsch	+	+
CO ₂ -H	"	+	—
Ar-He	R. Schmidt	+	—
Ar-He	Lonius	+	—

Endergebnis.

Die Versuche zeigen sämtlich eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis und zwar eine gar nicht so geringe, es sind immerhin bei den extremsten Werten Unterschiede von etwa 8 Proz.

Die Stefan-Maxwellsche Theorie der „Diffusionskonstanten“ kann also nicht aufrecht erhalten werden, man muß vielmehr mit O. E. Meyer einen variablen Koeffizienten annehmen. Für die Darstellung der quantitativen Verhältnisse scheidet aber die Formel von O. E. Meyer, die er in seiner „kinetischen Theorie der Gase“¹⁾ angibt, völlig aus. Zum Beweise diene ein von R. Schmidt²⁾ durchgeführtes Beispiel für Argon-Helium. Er findet für $N_1 = N_2$ aus der Meyerschen Formel $k = 0,2537$ in Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert $k = 0,25405$, für $N_1/N = 0,377$ wird dagegen $k = 0,208$ gegenüber dem gefundenen $k = 0,25040$. Die Meyersche Formel gibt aber in allen Fällen den Sinn der Abweichung übereinstimmend mit dem Experiment. Ausgenommen ist der eine Versuch von Deutsch mit Sauerstoff-Wasserstoff, dem aber ein entgegengesetztes Ergebnis von Jackmann gegenübersteht (vgl. Tab. 17). Die Grosssche Formel gibt zwar ungefähr die Größenordnung der Änderung richtig wieder; was den Sinn der Abweichung betrifft, steht sie aber in gradem Gegensatz zum Experiment.

1) O. E. Meyer, Die kin. Theorie d. Gase, p. 262. 1899.

2) R. Schmidt, Inaug.-Diss. Halle p. 36. 1904.

Ein Gesetz der Änderung läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen nicht feststellen. Es sind einerseits zu wenig Beobachtungen für jede Reihe, besonders aber sind die Fehlergrenzen, die gerade bei den Diffusionsversuchen trotz aller Sorgfalt im Experiment sehr groß ausfallen, ein Hemmnis für die Auffindung einer quantitativen Gesetzmäßigkeit.

Auch ist der Sinn der Änderung nicht für alle untersuchten Gaskombinationen der gleiche. Die einen haben einen zunehmenden, die anderen einen abnehmenden Koeffizienten mit zunehmendem Gehalt am schwereren Gase.

Soviel aber steht jetzt fest:

Der Gasdiffusionskoeffizient ist nicht als Konstante, sondern als Funktion des Mischungsverhältnisses anzusehen. Das Gesetz der Änderung ist nicht quantitativ zu formulieren, aber qualitativ bis auf einen unsicheren Fall im Sinne von O. E. Meyer, entgegengesetzt der Grossschen Angabe bestimmt.

Halle a. S., Physik. Inst., 23. April 1909.

(Eingegangen 26. April 1909.)

**3. Über die Dämpfung von Kondensator-
schwingungen.¹⁾ III. Leidener Flaschen, Öl-
und Preßgas-Kondensatoren. IV. Schwingungen
bei hohen Funkenpotentialen;
von Max Wien.**

§ 35. Bei den weiteren Untersuchungen über die Dämpfung durch die Funkenstrecke zeigte es sich, daß präzise Messungen durch die störenden Eigenschaften der bei höheren Spannungen bisher verwandten Leidener Flaschen unmöglich gemacht wurden, und es daher notwendig erschien, sie durch andere, einwandfreie Kondensatoren zu ersetzen. Hierüber soll zunächst berichtet werden.

III. Leidener Flaschen, Öl- und Preßgas-Kondensatoren.

§ 36. Das Stundenregister der altherwürdigen Leidener Flasche ist kurz folgendes:

1. Das Glas zeigt Leitung, Rückstandsbildung, dielektrische Hysterese.

2. Die Dielektrizitätskonstante des Glases ist abhängig von der Frequenz und von der Temperatur.

3. Durch gelegentliches Durchschlagen des Glases bei zu hoher Spannung wird die ganze Flasche unbrauchbar.

4. Bei irgend höheren Spannungen treten am Rande der Belegungen Sprühwirkungen auf, die eine Änderung der Kapazität und größeren Energieverlust verursachen.

Vor allem sind es die *Sprühwirkungen*, welche bis in die neueste Zeit viele sonst sehr sorgfältige Messungen des Funkendekrements ungünstig beeinflussten, indem eine scheinbare Zunahme des Funkendekrements bei höheren Spannungen beob-

¹⁾ Vgl. M. Wien, Ann. d. Phys. 25. p. 625. 1908.

achtet wurde, die ihren wahren Grund in dem stärkeren Sprühen der Flaschen hatte.

Auf diese Fehlerquelle ist schon früher¹⁾ mehrfach hingewiesen, es ist jedoch ein Verdienst der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, diese Fragen zum erstenmal einer systematischen Untersuchung²⁾ unterzogen zu haben.

Als Mittel zur Verminderung des Sprühens kommen in Betracht a) Hintereinanderschalten mehrerer Flaschen, so daß jede einzelne weniger beansprucht wird. b) Lange und schmale Form der Flaschen. c) Umgeben des Randes der Belegung mit Öl. Eine Verminderung zugleich des Sprühens und der Gefahr des Durchschlagens erreichte Mościcki³⁾ durch d) Verdickung des Glases an dem Rande der Belegungen.

An Stelle der Leidener Flaschen hat man vielfach Kondensatoren mit flüssigem Dielektrikum verwandt; speziell für Telegraphie mit „ungedämpften“ Schwingungen werden mit gutem Erfolg Kondensatoren mit *scharf getrocknetem Paraffinöl* (C. Lorenz) benutzt. Ferner konstruierte Fessenden⁴⁾ für funktentelegraphische Zwecke Kondensatoren mit *Preßluft* als Dielektrikum, wobei infolge der größeren Durchschlagsfestigkeit der Gase bei hohem Druck die Belegungen einander verhältnismäßig nahe gebracht werden konnten.

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit durch die genannten Mittel den Mängeln der Leidener Flaschen abgeholfen werden kann, und ob Öl- oder Preßgas-Kondensatoren einen guten Ersatz für die Leidener Flaschen gewähren.

Es sei vorausgeschickt, daß sich dabei als völlig einwandfrei nur die Preßgas-Kondensatoren erwiesen haben. Ehe die Ergebnisse der vergleichenden Versuche an den verschiedenen Kondensatoren besprochen werden, soll eine bequeme Form der Preßgas-Kondensatoren beschrieben werden, die allmählich nach längeren Versuchen herausgebildet wurde und sich bei bisher halbjährigem Gebrauch gut bewährt hat.

1) Z. B. P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 747. 1904.

2) W. Hahnemann u. L. Adelmann, Elektrotechn. Zeitschr. 28. p. 988 u. 1010. 1907; H. R. v. Trautenberg u. W. Hahnemann, Phys. Zeitschr. 8. p. 498. 1907.

3) J. Mościcki, Elektrotechn. Zeitschr. 25. p. 527—532. 1904.

4) R. A. Fessenden, Electrician p. 795. 1905. D.R.P. Nr. 171117 (18. V. 1906).

A. Der Preßgas-Kondensator.

§ 37. *Grundsätze der Konstruktion.* Es war unsere Absicht, den Preßgas-Kondensatoren eine solche Form zu geben, daß sie direkt als Ersatz für Leidener Flaschen im Laboratoriumsgebrauch dienen konnten: sie mußten daher handlich sein, durften nicht zu schwer, nicht zu groß und vor allem auch nicht zu teuer sein. Wie aus dem Folgenden hervortreten wird, dürften die von Fessenden angegebenen Formen diesen Anforderungen nicht völlig entsprechen. Für den Gebrauch bei Funkenentladungen erscheint es wünschenswert, daß die Kondensatoren mindestens eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 40000 Volt besitzen. Um diese bei einem Abstand der Belegungen von 3 mm zu erreichen, mußte der Druck, wie aus den unten (§ 40) angeführten Versuchsreihen hervorgeht, bis auf 15—20 Atm. erhöht werden; der Kondensator mußte daher in einem starkwandigen Behälter untergebracht werden.

Plattenkondensatoren erschienen von vornherein für den vorliegenden Zweck ungeeignet: die Fläche der einzelnen Platte darf nicht allzu klein sein, damit die Kapazität des Kondensators eine genügende Größe behält; der Kondensatorbehälter muß daher einen ziemlich großen Durchmesser mit entsprechend großer Wandstärke besitzen; der Deckel bedarf eines besonderen Verschlusses mit einer größeren Anzahl von Schrauben: dadurch wird das Ganze schwer und teuer.

Im Gegensatz dazu können *Zylinderkondensatoren* aus mehreren konzentrischen Zylindern in einer langen Röhre von verhältnismäßig kleinem Durchmesser und entsprechend kleiner Wandstärke untergebracht werden. Der Verschuß des Deckels kann durch einfaches Aufschrauben und nachträgliches Verlöten einer Messingkappe erfolgen.

Um eine möglichst große Kapazität zu erzielen, mußten in dem Behälter möglichst viele konzentrische Röhren untergebracht werden. Hierbei lag eine *technische Schwierigkeit* darin, daß man nicht einfach die Röhren der beiden Belegungen an beiden Enden in eine Armatur aus festem Dielektrikum fassen oder die einzelnen Röhren durch Hartgummi- oder Glasstückchen voneinander trennen durfte: es treten dann Gleitentladungen auf, auch wurde das zwischen-

liegende Dielektrikum an einzelnen Stellen mit der Zeit zerstört. *Die Dimensionen des festen Dielektrikums, das die beiden Kondensatorbelegungen trennt, muß lang sein gegenüber dem Abstand der einzelnen Zylinder.* Andererseits darf die Stabilität darunter nicht leiden: denn bei den hohen Spannungen und dem geringen Abstand der Belegungen sind die Kräfte zwischen den einzelnen Röhren ziemlich groß, und es darf nicht etwa eine merkliche Erschütterung und Änderung des Abstandes durch sie bewirkt werden. Diese Schwierigkeit hat Fessenden wohl auch empfunden: bei den in seiner Patentschrift angegebenen Formen von Zylinderkondensatoren ist die eine Belegung stets mit dem Behälter metallisch verbunden, die andere ist durch verhältnismäßig lange Isolationsstücke („Stühlchen“) an ihm befestigt. Dabei scheint es nicht möglich gewesen zu sein, eine größere Anzahl konzentrischer Zylinder anzubringen, sondern Fessenden hat entweder mehrere kleine Kondensatoren zu je zwei Zylindern nebeneinander in einen Hochdruckbehälter eingebaut (1, 2, 3, 4, Fig. 15) oder einen

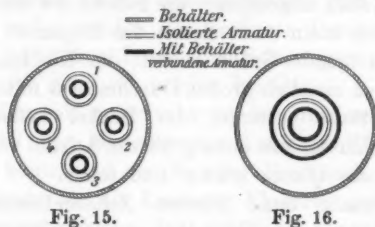


Fig. 15.

Fig. 16.

größeren isolierten Zylinder zwischen zwei anderen, die mit dem Behälter verbunden waren (Fig. 16). Dadurch wird natürlich gegenüber Kondensatoren mit mehreren konzentrischen Zylindern Gewicht und Preis wesentlich erhöht.

Wie die Schwierigkeit in unserem Falle gelöst wurde, wird sich aus der folgenden näheren Beschreibung des Kondensators ergeben.

§ 38. *Beschreibung der Preßgas-Kondensatoren* (Fig. 17 u. 18). Der Behälter bestand aus einem 100 cm langen nahtlosen Stahlrohr von 6,2 cm innerem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Die Verschlusskappen (V_1 , V_2 , Fig. 17) aus Messing waren oben und unten auf das Rohr festgeschraubt und verlötet. An

der oberen Verschlusskappe befand sich die Zuführung (a) und in der Mitte eine konische Öffnung zur Durchführung der zweiten, isolierten Zuführung, die weiter unten näher beschrieben werden soll. In die untere Verschlusskappe war das zur Füllung mit Preßgas dienende Ventilrohr r mit der Verschlusschraube s_1 eingelassen.

Das Stahlrohr kann nach der Festigkeitslehre über 100 Atm. Druck vertragen. Zur Sicherheit wurde jeder Behälter mit Wasserdruck von über 40 Atm. geprüft.

In dem Behälter befand sich der *eigentliche Zylinderkondensator* aus fünf Messingpräzisionsröhren im Abstand von ca. 3 mm. Die isolierte Belegung bestand aus den Röhren 1, 3, 5, die andere Belegung aus dem Behälter selbst und den Röhren 2 und 4. Jedes der beiden Messingrohrsysteme (1, 3, 5 und 2, 4) wurde oben und unten durch zwei dreiarmlige Schuhe (s_1, s_1' und s_2, s_2') gehalten, in die vorher Schlitz für die Röhren eingefräst waren. Die Messingschuhe s_1 und s_1' des Systems 2, 4 paßten genau in das Stahlrohr, unten war das System durch die Schraube s_2 mit der unteren Kappe fest verbunden.

Die Isolation und zugleich die stabile Befestigung der isolierten Belegung (1, 3, 5) erfolgte durch zwei 2 cm lange und 1,3 cm dicke zylindrische Porzellanstücke, die oben und unten axial zwischen den beiden Messingschuhen der beiden Röhrensysteme angebracht waren (Fig. 17, P_1, P_2). Diese beiden Porzellanstücke bildeten die gegenüber dem Abstand der Belegungen lange Isolation aus festem Dielektrikum (vgl. p. 682).

Das Röhrensystem (1, 3, 5) war um die Länge der Porzellanstücke kürzer als das System (2, 4). Für die drei Arme

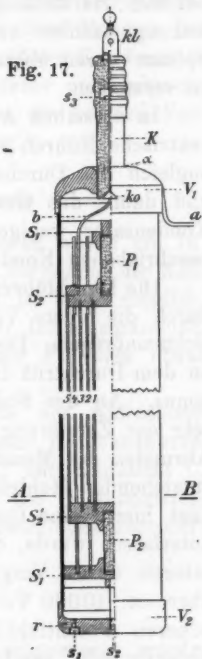


Fig. 18.

*Schnitt A-B*

Preßgas-Kondensator.

der Messingschuhe des Systems 1, 3, 5 waren daher in den Röhren 2 und 4 oben und unten passende Schlitzte ausgespart.

Behälter und Röhrensysteme wurden auf der Drehbank bei der Herstellung *genau zentriert*, so daß die Zusammensetzung nachher keine Schwierigkeiten machte. Kanten und Spitzen waren überall abgerundet, um Gleit- und Sprühfunken zu vermeiden.

In derselben Art könnte auch eine größere Anzahl konzentrische Röhren zusammengesetzt werden; es wächst jedoch zugleich der Durchmesser und die Wandstärke des Behälters und damit das Gewicht des Ganzen schnell an, so daß der Kondensator weniger handlich wird. Das Gewicht des oben beschriebenen Kondensators beträgt ca. 6 kg.

Die Durchführung der Zuleitung zu der isolierten Belegung durch die obere Verschlusskappe bedurfte noch einiger Vorichtsmaßregeln. Die Isolation erfolgte durch einen 8 cm langen, an dem Durchtritt durch die Kappe 1,6 cm dicken Hartgummikonus. An der Stelle α (vgl. Fig. 17) war das Dielektrikum sehr der Zerstörung durch Funken ausgesetzt. Durch starkes Abrunden des Messings und Einfüllen von Öl in den dadurch entstehenden Hohlraum wurde Abhilfe geschaffen. Immerhin liegt hierin eine Gefahr, und das ist der Grund, weshalb es unterlassen wurde, die Spannung bei den einzelnen Kondensatoren durch Vergrößerung des Abstandes der Belegungen über ca. 40000 Volt zu steigern; statt dessen wurden bei höheren Potentialdifferenzen lieber mehrere Kondensatoren hintereinander geschaltet.

Der Hartgummikonus war axial durchbohrt und der Zuleitungsdraht (b) *lose* hindurchgeführt, da ein Einkitten ein eventuelles Auseinandernehmen des Kondensators sehr erschweren würde. Zur Dichtung diente der kleine Messingkonus ko an der Einführungsstelle des Drahtes, der durch die kleine Schraube s_3 an der Austrittsstelle fest angezogen wurde. Die Zuführungsklemme (kl) wurde auf einem besonderen Hartgummistück befestigt und auf den Hartgummikonus oben aufgeschraubt, damit nicht durch Rütteln an der Schraube s_3 die Dichtung gestört würde.

Die *Kapazität* eines solchen Kondensators betrug ca. $1,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof. Die Durchschlagsfestigkeit ca. 40000 Volt.

Es war für die folgenden Versuche bequem, vier gleiche derartige Kondensatoren auf einem Holzrahmen anzuordnen, die parallel oder hintereinander geschaltet werden konnten. Die einzelnen Kondensatoren standen dabei auf einer Hartgummisäule und waren durch Seidenschnüre an dem Rahmen befestigt. Außerdem standen mir noch ein größerer Kondensator von $6,5 \cdot 10^{-3}$ Mikrof., der in einem Autoklav untergebracht war, und mehrere einzelne Kondensatoren, die bei den Vorversuchen konstruiert waren, zur Verfügung.¹⁾

B. Prüfung der Kondensatoren.

§ 39. Bei der Prüfung der Kondensatoren wurde ein Induktorium als Stromquelle verwandt. Die *Aufladung der Kondensatoren war also eine sehr schnelle*. Es ist leicht möglich, daß bei langsamer Ladung, etwa mit einer Influenzmaschine, die Ergebnisse besonders bei den Leidener Flaschen etwas anders ausfallen würden.

Die *Messung des Dekrements* erfolgte der Einfachheit halber nicht durch Aufnahme der ganzen Resonanzkurve, sondern dadurch, daß die Änderung ΔC_2 der Kapazität C_2 des Meßkreises bestimmt wurde, für die der Galvanometerausschlag auf die Hälfte des Maximalausschlages reduziert wurde. Dann ist bekanntlich:

$$b_{01} + b_{02} = \frac{\pi \Delta C_2}{C_2}.$$

Bei Stoßerregung ist es, wie in § 27 nachgewiesen wurde, gleich, aus welchem Teil der Resonanzkurve das Dekrement bestimmt wird, nicht aber bei Schwingungskreisen mit Funkenstrecke (§ 12). Ferner ändert sich hier der Wert auch mit der Dämpfung des Meßkreises²⁾, und schließlich steigt das Funkendekrement, wenn die übrige Dämpfung des Schwingungskreises wächst. Um vergleichbare Resultate bei Schwin-

1) Der hiesige Institutsmechaniker Hr. Cremer, dem ich für seine Hilfe bei dem technischen Ausbau der Kondensatoren zu Danke verpflichtet bin, ist bereit, derartige Kondensatoren, für die er Musterschutz genommen hat, zum Preise von ca. 60 Mark an physikalische Institute zu liefern.

2) Vgl. M. Wien, Jahrbuch d. drahtlosen Telegr. 1. p. 466. 1908.

gungskreisen mit Funkenstrecke zu erhalten, wurde deshalb erstens — durch Messung von ΔC_2 — das Dekrement stets aus derselben Stelle der Resonanzkurve bestimmt; ferner war das Joulesche Dekrement des Schwingungskreises sowohl wie das des Meßkreises überall, wo es nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, sehr klein (kleiner als 0,01), so daß kleine Änderungen dieser Dekremente ohne Einfluß auf die Messung des Funkendekrements waren.

1. Preßgas-Kondensatoren (P.G.K.).

§ 40. *Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit vom Druck.* Die Versuche von Wolf¹⁾ haben ergeben, daß die Funkenspannung der Gase zwischen großen, schwach gekrümmten Elektroden annähernd linear mit dem Druck steigt, so daß z. B. bei Luft und bei Kohlensäure die Funkenspannung bei 5 Atm. Druck mehr als dreimal so hoch war wie bei Atmosphärendruck.

Ogleich bei den Kondensatoren die Verhältnisse wegen der durchaus verschiedenen Form der Elektroden ganz andere waren, zeigte sich bis zu ca. 10 Atm. ebenfalls eine annähernd lineare Zunahme der Durchschlagsfestigkeit. Bei weiterer Druckzunahme stieg dann die Entladungsspannung allmählich immer langsamer an, bis bei ca. 25—30 Atm. keine wesentliche Erhöhung der Entladungsspannung mit dem Druck mehr eintrat.²⁾

Die folgenden Versuchsreihen mögen ein Bild der Erscheinung geben. Die Entladungsspannung wurde dabei durch eine dem Kondensator parallel geschaltete Funkenstrecke mit halbkugelförmigen Elektroden von 5 cm Durchmesser gemessen.

1) M. Wolf, Wied. Ann. 37. p. 306. 1889.

2) Damit ist nicht gesagt, daß die Durchschlagsfestigkeit der Gase zwischen Elektroden, wie sie Wolf benutzte, nicht noch weiter mit dem Druck ansteigt. Die Erscheinung wird bei den Kondensatoren durch die Verhältnisse an den Enden der Röhrensysteme stark beeinflusst. Ich bemerke hier, daß die Durchschlagsfestigkeit der Kondensatoren bei langsamer Aufladung mit der Influenzmaschine zunächst bis zu ca. 10 Atm. etwa ebenso ansteigt, wie bei Ladung mit dem Induktorium, dann aber flacher verläuft, so daß bei 20 Atm. die Entladungsspannung 10—20 Proz. niedriger ist.

Stieg die Spannung über die Durchschlagsfestigkeit des betreffenden Kondensators hinaus, so erfolgte zunächst bei einzelnen Funken die Entladung zum Teil in dem Kondensator; man merkt das daran, daß das Geräusch des betreffenden Funkens der Funkenstrecke viel schwächer ist als das der anderen. Bei weiterer Steigerung der Spannung setzt dann der Funke an der Funkenstrecke ganz aus und die Entladung erfolgt ganz in dem Kondensator. Die Spannung beim Auftreten solcher vereinzelter schwächerer Funken wurde als die Durchschlagsfestigkeit des Kondensators bei dem betreffenden Druck angesehen. Völlig sichere Angaben der Grenzspannung lassen sich natürlich auf diesem Wege nicht gewinnen; das wird auch dadurch erschwert, daß die Durchschlagsfestigkeit der Kondensatoren sich mit der Zeit ändert: unmittelbar nach der Füllung mit Gas, besonders der ersten Füllung, ist sie stets geringer als nach längerem Gebrauch und öfterem Durchgang von Funken im Innern des Kondensators. Z. B. ergab sich bei einem Kondensator unmittelbar nach Füllung mit CO_2 von 20 Atm. Druck die Schlagweite zu 1,15 cm, dann nach mehrstündigem Gebrauch zu 1,25 cm, schließlich stieg sie nach mehreren Tagen auf 1,35 cm. Die Erscheinung bedarf noch näherer Aufklärung. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf Kondensatoren, die schon längere Zeit im Gebrauch waren; der Druck wurde durch Öffnen des Ventils langsam vermindert. Die in runden Zahlen angegebenen Funkenspannungen sind der Arbeit von C. Müller¹⁾ entnommen.

Tabelle 15. Fig. 19.

Kondensator I. Luftfüllung (- ○ - - ○ - - ○ -).

Druck	$p =$	1	4	8,5	11	15	18	21 Atm.
Funkenstrecke	$F =$	0,18	0,4	0,75	0,9	1,05	1,20	1,25 cm
Spannung	$V =$	0,8	1,4	2,5	2,9	3,3	3,7	$3,8 \cdot 10^4$ Volt

1) C. Müller, Ann. d. Phys. 28. p. 585. 1909. Die Fehlerquelle, auf welche neuerdings M. Toepler (Ann. d. Phys. 29. p. 153. 1909) aufmerksam macht: der Einfluß der Leiter in der Umgebung der Funkenstrecke, dürfte für die in dieser Arbeit benutzten Zahlen kaum in Betracht kommen, da das Verhältnis von Schlagweite zu Elektrodendurchmesser keine höheren Werte erreicht.

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Kondensator II.		Luftfüllung (— x — x —).					
Druck	$p =$	1	3,5	5	6,5	8	11 Atm.
Funkenstrecke	$F =$	0,18	0,41	0,55	0,68	0,88	1,05 cm
Spannung	$V =$	0,8	1,5	1,9	2,3	2,8	$3,3 \cdot 10^4$ Volt
Druck	$p =$	13	15	19	21	Atm.	
Funkenstrecke	$F =$	1,17	1,25	1,33	1,33	cm	
Spannung	$V =$	3,6	3,8	4,0	4,0	$\cdot 10^4$ Volt	

Kondensator III. Luft (— • — • —) und Kohlensäure.

Druck		$p =$	1	6	11	16	21 Atm.
Luft	Funkenstrecke	$F =$	0,20	0,67	1,15	1,47	1,65 cm
	Spannung	$V =$	0,85	2,3	3,5	4,4	$4,8 \cdot 10^4$ Volt
CO ₂	Funkenstrecke	$F =$	0,18	0,60	1,1	1,45	1,65 cm
	Spannung	$V =$	0,8	2,0	3,4	4,3	$4,8 \cdot 10^4$ Volt

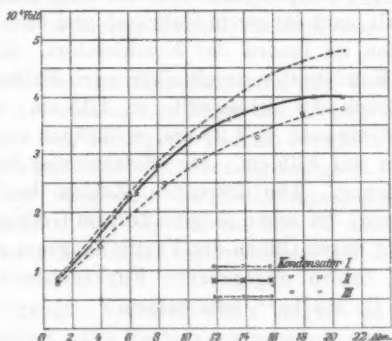


Fig. 19. Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit vom Druck.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß man bei den beschriebenen Preßluft-Kondensatoren bei 15–20 Atm. Druck eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 40 000 Volt erzielen kann. Dies entspricht etwa der Angabe von Fessenden, daß bei einem Kondensator von 2 mm Plattenabstand der Durchschlag für 28 500 Volt bei 10–14 Atm. Druck erfolgte.

Luft und Kohlensäure gaben ungefähr gleiche Resultate (Kondensator III). Da Kohlensäure noch leichter zu beschaffen ist und außerdem bei diesem Gase keine Entzündungsgefahr der festen brennbaren Dielektrika im Innern des Kondensators

vorliegt, so wurde schließlich stets Kohlensäure verwendet. Bei Preßluftfüllung geriet einmal die damals verwandte Bernsteinisolation im Innern in Brand, wobei sich der ganze Kondensator stark erhitzte, so daß die Möglichkeit einer Explosion bei Preßluftfüllung nicht ganz ausgeschlossen ist.

Eine weitere Erhöhung des Druckes bis zu über 50 Atm. ergab, wie gesagt, keine wesentliche Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit mehr, so daß es keinen Zweck hatte, den Druck über 20 Atm. zu steigern.

§ 41. *Verluste der Preßgas-Kondensatoren.* Gaskondensatoren werden bei elektrischen Schwingungen, wenn nicht Sprühen oder dergleichen eintritt, als merklich verlustfrei angesehen. Ein sicherer Beweis dafür könnte durch den Nachweis geführt werden, daß das experimentell bestimmte Dekrement des Schwingungskreises sich genau gleich dem aus den Dimensionen des Schließungsdrahtes berechneten Jouleschen Dekrement ergibt. Für einige wenige einfache Fälle (gerader Draht, zwei parallele Drähte, unendliche lange Spule) läßt sich der Leistungswiderstand (wirksame Widerstand) für schnelle Schwingungen und damit das Joulesche Dekrement unter bestimmten Voraussetzungen berechnen. Aus verschiedenen Gründen (Zuleitungen, Wirkung der Enden der Spulen, Einfluß der Umgebung usw.) lassen sich die Unterlagen der Rechnung bei dem Versuch nicht genau realisieren und zwar gerade am wenigsten genau bei dicken Leitern, bei denen sich infolge des kleinen Jouleschen Dekrements ein Verlust im Kondensator am leichtesten merklich machen würde. Wohl ließ sich auf diese Weise zeigen, daß die Differenz zwischen Messung und Rechnung sehr klein ist, und daß das Dekrement durch den Kondensator sicher um nicht mehr als 0,001 erhöht wird; da aber die Messung etwa eine 10fache Genauigkeit zuläßt, so reicht dies noch nicht aus. Unsere Versuche über diese Fragen sind noch nicht abgeschlossen.

Hingegen läßt sich leicht nachweisen, daß das Dekrement bei den Preßgas-Kondensatoren innerhalb der Fehlergrenzen bis zum Funkenübergang *unabhängig von der Spannung ist, und gleich groß, wie bei Luftkondensatoren von Atmosphärendruck.*

Um zuerst den Beweis dafür zu führen, daß in der Nähe des Durchschlages keine merkliche Vermehrung des Verlustes ein-

§ 42. *Die Unabhängigkeit des Dekrements von der Spannung* wurde zunächst durch folgenden Versuch nachgewiesen: Es wurde das Dekrement eines Preßgas-Kondensators für die Schlagweite $F = 1,5$ cm gemessen, bei der gerade wieder vereinzelte Durchschläge erfolgten; dann wurde bei sonst genau gleicher Anordnung der Kondensator durch zwei Preßgas-Kondensatoren ersetzt, die, hintereinander geschaltet die gleiche Kapazität besaßen, und wieder das Dekrement gemessen. Jeder dieser beiden Kondensatoren war daher nur auf die halbe Spannung beansprucht, wie der einzelne Kondensator vorher. Es ergab sich das eine Mal $b_{01} + b_{02} = 0,0504$, das andere Mal $b_{01} + b_{02} = 0,0501$, also innerhalb der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit von der Beanspruchung.

Sehr viel genauer läßt sich das Dekrement durch Stoßerregung messen, da dabei das unsichere Funkendekrement herausfällt. Um bei Stoßerregung verschiedene Spannungen zu erhalten, kann man die Koppelung des Schwingungskreises mit dem Stoßkreis enger machen, bis die Grenze der „reinen“ Stoßerregung erreicht ist (vgl. § 24). Man gelangt dabei zu hohen Spannungen, wenn man die Kapazität des Stoßkreises groß wählt gegen die des Schwingungskreises, und im Stoßkreise ebenfalls eine möglichst hohe Schlagweite anwendet. Auf diese Weise konnte bei Stoßerregung die Spannung im Schwingungskreis bis zum Durchschlag des darin enthaltenen Preßgas-Kondensators erhöht werden. Die folgende Tabelle gibt die dabei gemessenen Dekremente ($b_{01} + b_{02}$). Die Spannung wurde durch Parallelschaltung einer Funkenstrecke F bestimmt.

Tabelle 17.

$F = 0,1$	0,35	0,7	0,9	1,25	1,35 cm
$b_{01} + b_{02} = 0,0154$	0,0158	0,0154	0,156	0,0154	Durchschlag

Die größte Abweichung beträgt 0,0004, ein Gang ist nicht merklich, so daß sich hieraus ergibt, daß, falls ein Verlust vorhanden ist, er innerhalb der Meßfehler unabhängig von der Spannung ist.

Schließlich wurde noch der Verlust von Preßgas-Kondensatoren mit dem von gewöhnlichen Luftkondensatoren verglichen von der Art, wie sie in § 22, Fig. 8 beschrieben sind.

Es ergab sich bei der Messung der Dekremente unter möglichst gleichen Umständen keine Differenz über 0,0002.

Wenn mithin bei gewöhnlichen gut isolierten Luftkondensatoren die Verluste als verschwindend angenommen werden können, so ist durch die vorstehenden Versuche mit Sicherheit bewiesen, daß die Verluste der Preßgas-Kondensatoren dann ebenfalls und zwar bis zum Durchschlag verschwindend gering sind.

Daß der Verlust, falls er vorhanden ist, unabhängig von der Spannung ist, hat für die vorliegenden Untersuchungen insofern Bedeutung, als man das *Funkendekrement für sich allein* erhalten kann. Man mißt das Dekrement des Schwingungskreises mit Funkenstrecke, darauf durch Stoßerregung das Joulesche Dekrement + dem des Kondensators, die beide von der Spannung unabhängig sind. Die Differenz ergibt das Funkendekrement. Bei Leidener Flaschen ist das, wie unten näher besprochen werden wird, nicht möglich, da das Dekrement derselben mit der Spannung wächst.

2. Ölkondensatoren.

§ 43. Gewöhnlich haben käufliche Ölsorten nur geringe Durchschlagsfestigkeit und erheblichen Energieverlust. Gut gereinigtes und getrocknetes Paraffinöl und auch Transformatoröl zeigen jedoch viel bessere Eigenschaften. Längeres Sieden im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe verbesserte bei beiden Ölen die Durchschlagsfestigkeit noch wesentlich.

Mit so behandeltem Paraffinöl (bezogen von Conti-Berlin) wurde einer der Preßgas-Kondensatoren gefüllt und seine Eigenschaften untersucht. Die Kapazität stieg von $0,91 \cdot 10^{-12}$ M.F. auf $1,94 \cdot 10^{-12}$ M.F., was für die Dielektrizitätskonstante des Paraffinöles den Wert von ca. 2,1 ergibt. Die Durchschlagsfestigkeit ergab sich zu 9—10 mm, also zu ca. 30000 Volt, gegenüber ca. 42000 bei Preßgasfüllung. Beim Vergleich mit Preßgas-Kondensatoren gleicher Kapazität ergaben sich folgende Werte der Resonanzkurve. Der Einfachheit halber ist das Mittel aus beiden Ästen der Kurve genommen.

Tabelle 18.

C_2^0	$F = 5 \text{ mm}$		$F = 8 \text{ mm}$	
	Luft	Öl	Luft	Öl
	α_{100}	α_{100}	α_{100}	α_{100}
90°	100	100	100	100
70°—110°	88,7	88,7	83,3	85,2
50°—130°	60,8	62,6	50,5	51,6
30°—150°	34,0	35,7	24,7	25,6

Also eine geringe, aber deutliche Zunahme des Dekre-
mentes ohne merkliche Änderung der Form der Resonanz-
kurve, entsprechend einer geringen Leitung, die das Dekre-
ment um ca. 0,002 erhöht.

Eine Untersuchung mit Stoßerregung ergab ebenfalls eine
Zunahme des Dekrementes des betreffenden Schwingungskreises
ohne Funkenstrecke von 0,0060 bei Preßgas-Kondensatoren,
auf 0,0072 bei Ölkondensatoren, also eine Steigerung um 0,0012.

Bei einem variablen Ölkondensator, der mir von der Firma
C. Lorenz & Co. für meine Untersuchungen freundlichst zur
Verfügung gestellt wurde (Plattenabstand ca. 0,5 cm), erhielt ich
bei $F = 0,5, 1,0$ und $1,2$ cm ganz analoge Resultate, d. h. eine
eben merkliche Verbreiterung der Resonanzkurve gegenüber
Preßgas-Kondensatoren.

Bei $F = 1,5$ cm erfolgte hin und wieder ein Durchschlag,
das Öl zeigte ziemlich lebhafte Bewegung. Der Maximal-
ausschlag sank von 144,8 bei Preßgas-Kondensatoren auf 118,0
bei dem Ölkondensator, die Resonanzkurve war ziemlich stark
verändert, wie aus den folgen-
den Zahlen hervorgeht (vgl.
Fig. 21).

Tabelle 19.

C_2'	$F = 1,5 \text{ cm.}$	
	P.G.K.	Öl
40°	25,2	30,5
60	51,8	58,2
80	85,0	87,5
100	100	100
120	84,1	87,4
140	48,6	57,5
160	24,4	32,4

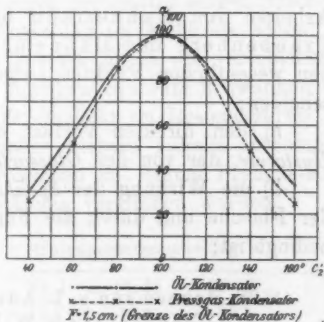


Fig. 21.

Die Kurve ist verbreitert und etwas deformiert; die Veränderung, die sich hier unmittelbar vor dem Durchlagen zeigt, entspricht etwa der Wirkung schwachen Sprühens bei Leidener Flaschen.

Derartiges gut getrocknetes Öl zeigt demnach bis ziemlich nahe an den Durchschlag sehr geringen Energieverlust, viel geringeren z. B. als die besten Glassorten. Gegenüber den gewöhnlichen Luftkondensatoren haben sie manche Vorzüge: die Kapazität wird mehr als verdoppelt, die Durchschlagsfestigkeit etwa verdreifacht.

Der wunde Punkt ist die immerhin nur geringe Durchschlagsfestigkeit des Öles und die unangenehmen Begleiterscheinungen des Durchgangs der Funken: starke Blasen- und Flockenbildung, die ein Umgießen und Filtrieren des Öles unter Umständen nötig machen. Natürlich kann man sich durch eine direkt am Kondensator angebrachte Sicherheitsfunkenstrecke vor dem Durchschlagen schützen.

Überall da, wo nicht allzuhohe Spannungen vorkommen, speziell also bei ungedämpften Schwingungen, werden die Ölkondensatoren vorzügliche Dienste leisten. In Form von Drehkondensatoren werden sie oft als Zusatz zu Preßgas-Kondensatoren sehr bequem sein, weil man ihre Kapazität kontinuierlich ändern kann.

3. Leidener Flaschen.

§ 44. Wie schon oben erwähnt, ist das Verhalten der Leidener Flaschen bei schnellen Schwingungen durch die Arbeiten von Hahnemann und Adelman¹⁾, Rausch v. Traubenberg und Hahnemann²⁾ und von Eickhoff³⁾ in den wesentlichen Punkten aufgeklärt. Man muß dabei unterscheiden:

a) den direkten Verlust durch *Leitung und dielektrische Hysterese*, der von der *Glassorte* abhängt;

b) die Wirkung des *Sprühens*, die durch die Dimensionen der Flasche und durch die Form des Randes der Belegungen bedingt ist;

1) W. Hahnemann u. L. Adelman, l. c.

2) R. v. Traubenberg u. W. Hahnemann, l. c.

3) W. Eickhoff, Physik. Zeitschr. 8. p. 564. 1907.

c) den indirekten Verlust durch die Erhöhung des Funkendekrementes, die stets eine Vergrößerung der übrigen Dekremente als Folgeerscheinung begleitet.

Meine Resultate entsprechen im wesentlichen denen der oben genannten Autoren; sie wurden in der Richtung erweitert, daß die einzelnen Verluste a), b), c) schärfer voneinander getrennt werden konnten: a) + b) + c) erhielt ich durch Parallelversuche mit Preßgas-Kondensatoren; die Wirkung des Sprühens b) wurde gemessen, indem Parallelversuche mit in Öl gestellten Flaschen angestellt wurden, und a) wurde für sich durch Stoßerregung bestimmt, wobei wegen der niedrigen Spannung das Sprühen verschwindend war, und c) fortfiel, weil kein Funke da war.

Ich habe viele verschiedene Sorten von Leidener Flaschen untersucht; einige zeigten sehr große Leitungs- und dielektrische Verluste. Da diese Verluste jedoch von geringerem Interesse sind, so habe ich im folgenden nur Versuche mit Flaschen aus einigermaßen gutem Glase angeführt.

Um einen Überblick über die ganze Erscheinung zu geben, seien die Ergebnisse der Untersuchung zweier Flaschen aus bestem englischen Flintglas angeführt, die mir Hr. Prof. Braun-Straßburg freundlichst zur Verfügung stellte. Die Höhe der Belegung dieser Flaschen betrug 26 cm, ihre äußeren Durchmesser 11,2 cm, die Glasdicke 3 mm, ihre Kapazität je $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mikrof.

Diese Flaschen sprühten schon bei $F = 0,5$ cm stark, bei $F = 1,0$ cm sehr stark mit mehreren Zentimeter langen Büscheln. Infolgedessen erreichte der Ausschlag im Meßkreis schon bei $F = 0,7$ cm ein Maximum. Wie stark durch die verschiedenen Verluste und das durch das Sprühen bewirkte Schwanken der Kapazität der Flaschen der Stromeffekt im Resonanzkreis beeinflusst wird, mag aus folgender kleinen Tabelle entnommen werden, bei der die beiden Flaschen mit einem Preßgas-Kondensator unter gleichen Umständen verglichen wurden:

F	$V \cdot 10^4$ Volt	Galvanometerausschlag α		
		Fl. I	Fl. II	P.G.K.
0,5 cm	1,8	14,5	18,3	80,5
1,0 „	3,1	13,5	16,2	356

Der Ausschlag bei $F=1,0$ wird also auf $1/20 - 1/30$ gegenüber den Preßgas-Kondensatoren reduziert. Der Grund ist beinahe ausschließlich in dem Sprühen zu suchen; auch die Differenz der Ausschläge der Flaschen I und II beruht auf verschieden starkem Sprühen.

Bei den folgenden Versuchen wurden die beiden Flaschen hintereinander geschaltet, um die gleiche Beanspruchung der einzelnen Flaschen bei größerer Funkenlänge zu erhalten, weil das Funkendekrement dann kleiner ist und nicht mehr so stark die Messung beeinflusst.

In der Fig. 22 sind zunächst die Resonanzkurven für $F=0,5$, wo das Sprühen noch gering ist, und für $F=1,5$ cm,

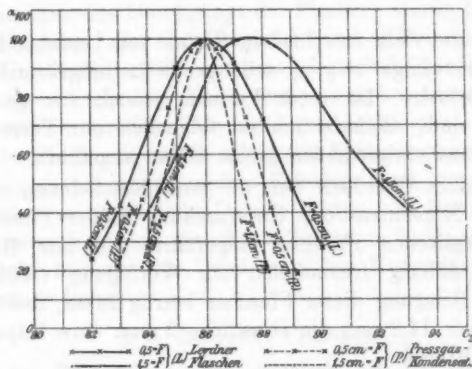


Fig. 22. Einfluß des Sprühens.

wo schon starkes Sprühen eintritt, angegeben. Zum Vergleich sind die Resonanzkurven für Preßgas-Kondensatoren unter den gleichen Umständen gestrichelt eingezeichnet. Die starke Verbreiterung der Kurven tritt deutlich hervor; bei $F=1,5$ cm auch eine Verschiebung des Maximums nach rechts als Folge des Sprühens.

In der Tab. 20 sind die Maximalausschläge des Galvanometers und die Gesamtdекреmente des Schwingungskreises für „Flaschen in Luft“, „Flaschen in Öl-“ und „Preßgas-Kondensatoren“ zusammengestellt.

Tabelle 20.

	F (cm)	V (10^4 Volt)	Fl. in Luft	Fl. in Öl	P.G.K.
Maximal- ausschläge	0,5	1,8	8,7	12,5	17,2
	1,0	3,1	21,5	55,0	90,5
	1,5	4,4	24,0	125	222
Dekrement δ_{21}	0,5	1,8	0,085	0,077	0,060
	1,0	3,1	0,090	0,062	0,045
	1,5	4,4	0,119	0,055	0,039

Man sieht, daß die Sprühwirkung sogar bei der sehr niedrigen Beanspruchung von 9000 Volt pro Flasche ($F=0,5$) sehr deutlich hervortritt, da das Einsenken der Flaschen in Öl schon hier eine wesentliche Verbesserung hervorbringt. Die Differenz zwischen Flaschen in Öl- und Preßgas-Kondensatoren ist eine Folge der Leitung des Glases und des dielektrischen Verlustes. Das Dekrement wird dadurch um 0,016 bis 0,017 erhöht.

Direkte Messung dieses Verlustes durch *Stoßerregung* ergab bei Flasche I eine Dekrementserhöhung von 0,0110, bei Flasche II eine solche von 0,0094, im Mittel also 0,0102. Der Unterschied zwischen dem obigen Wert von 0,016 bis 0,017 und 0,0102 beruht auf der Vermehrung des Funkendekrements (c).

Es erschien möglich, daß der Energieverlust zum Teil auch in den Belegungen stattfindet. Um diese Frage zu entscheiden, wurden von Flasche II die Stanniolbelegungen und das darüber befindliche Zinkblech entfernt und durch Quecksilberbelegungen ersetzt. Das Dekrement ergab sich jetzt bei Stoßerregung zu 0,0095, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem oben gefundenen Wert von 0,0094: der Energieverlust findet also im Glase statt.

Dieser Glasverlust (α) ist bei anderen Glassorten meist größer als bei dem englischen Flintglas der Straßburger Flaschen. Bei einer deutschen Flintglassorte von den „Rheinischen Glashütten“ in Ehrenfeld bei Köln war der Verlust jedoch noch wesentlich kleiner. Die Erhöhung des Dekrements ergab sich bei Stoßerregung bei Flaschen verschiedener Form und Größe, jedoch der gleichen Sendung zu 0,006. Das Glas späterer Sendungen derselben Bezugsquelle erwies sich jedoch als wesentlich schlechter. Es erscheint hiernach nicht ausgeschlossen, daß bei geeigneter Zusammensetzung und Her-

stellung eine Glassorte gefunden werden könnte, bei der der Verlust durch Leitung und dielektrische Hysteresis verschwindend klein wäre, und es wäre sehr dankenswert, wenn diese Aufgabe seitens einer Glashütte einer systematischen Untersuchung unterzogen würde.

§ 45. Bei irgend höherer Beanspruchung liegt der größte Mangel der Leidener Flaschen in den Sprühwirkungen. Die Mittel, um das Sprühen in Luft zu vermindern, sind, wie oben erwähnt, folgende: α) Geringe Beanspruchung durch Serienschaltung der Flaschen. β) Lange und schmale Form der Flaschen. γ) Verdickung des Glases am Rand der Belegungen. Die beiden Mittel β) und γ) vereinigt, findet man z. B. bei den Flaschen von H. Boas-Berlin. Dieselben sind 130 cm lang, der äußere Durchmesser ist 11 cm, das Glas ist oben am Rande der Belegungen 6 mm dick, in den übrigen Teilen der Flasche 1,5—2,0 mm dick. Die Versuchsergebnisse an diesen Flaschen werden sogleich besprochen werden.

Das einzige Mittel, um das Sprühen radikal zu verhindern, ist Eintauchen des Randes der Belegungen in Öl; dafür wächst dabei bekanntlich die Gefahr des Durchschlagens der Flaschen. Offenbar bietet auch hiergegen die Verdickung des Glases am Rande der Belegungen einigen Schutz. Gewöhnliche 3 mm dicke Flaschen schlugen mir mehrfach schon bei Spannungen zwischen 30 und 40000 Volt durch. Die Boasschen Flaschen habe ich hingegen längere Zeit mit 50—60000 Volt beansprucht, ohne daß bisher eine derselben durchgeschlagen wäre. Um diese großen Flaschen in Öl zu untersuchen, wurden die Stanniolbelegungen bis 3 cm vom Glasrande ausgedehnt, und die Flaschen dann mit dem offenen Ende nach unten 5 cm tief in Gefäße mit Öl eingetaucht.

Die Versuchsergebnisse an diesen Flaschen sind in Tab. 21 gegeben. Es waren wieder zwei gleiche Flaschen hintereinander geschaltet:

Tabelle 21.

F	$V(10^4 \text{ Volt})$	Maximalausschläge α_m		
		Fl. in Luft	Fl. in Öl	P.G.K.
0,5 cm	1,8	30,2	31,3	58.
1,0 „	3,1	114	121	240
1,5 „	4,4	218	245	715

Tabelle 21 (Fortsetzung).

F	V (10 ³ Volt)	Dekremente $\delta_{0,1}$		
		Fl. in Luft	Fl. in Öl	P.G.K.
0,5 cm	1,8	0,090	0,088	0,064
1,0 „	3,1	0,074	0,072	0,047
1,5 „	4,4	0,076	0,069	0,041

Aus dem Vergleich mit Tab. 20, p. 697 erkennt man, daß die Sprühwirkung bei gleicher Beanspruchung lange nicht so groß ist wie bei den Straßburger Flaschen: die Differenz zwischen „Fl. in Luft“ und „Fl. in Öl“ ist hier verhältnismäßig klein. Bei höherer Beanspruchung wächst natürlich auch hier die Sprühwirkung sehr schnell an. Hingegen ist der Verlust durch Leitung und dielektrische Hysterese größer als bei den Straßburger Flaschen, weil die Glassorte nicht so gut ist: das Dekrement in Öl ist um 0,024 bis 0,028 größer als bei den Preßgas-Kondensatoren, die Differenz scheint mit der Spannung zu wachsen; dementsprechend ergab sich auch bei Stoßerregung die Differenz des Dekrements zu 0,017, gegenüber dem Wert von 0,0102 bei dem englischen Flintglas und 0,006 bei dem Rheinischen Flintglas.

Nach diesen Versuchen würden Leidener Flaschen von langer Form mit verdicktem Rande, aus gutem Flintglas, in Öl getaucht, auch bei hohen Spannungen für die meisten Zwecke völlig ausreichen, da durch sie nur eine verhältnismäßig geringe Zunahme des Dekrements von ca. 0,01 eintritt. Handelt es sich jedoch um präzise Messungen des Dekrements und die Erzielung höchster Resonanz bei elektrischen Schwingungen, so tut man gut daran, solange es nicht gelingt, bessere Glassorten aufzufinden oder herzustellen, die Leidener Flaschen durch Öl- oder Preßgas-Kondensatoren zu ersetzen.

Resultate des Abschnittes III.

§ 46. Als Ersatz für die Leidener Flaschen bei elektrischen Schwingungen wird eine bequeme Form von *Preßgas-Kondensatoren* angegeben, die bei einem Gewicht von ca. 6 kg eine Kapazität von $1,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof. und eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 40000 Volt besitzt (§ 35—38).

Es wird durch Versuche nachgewiesen, daß der Energieverlust dieser Kondensatoren, wenn überhaupt vorhanden, nur äußerst gering sein kann, und daß die durch diesen eventuellen Verlust bewirkte Zunahme des Dekrements der elektrischen Schwingungen bis zum Durchschlagen des Kondensators unabhängig von der Spannung ist (§ 39—42).

Der Verlust in *Ölkondensatoren* aus gut getrocknetem und gereinigtem Paraffinöl erwies sich bis in die Nähe des Durchschlags ebenfalls als recht klein: die Erhöhung des Dekrements gegenüber den Preßgas-Kondensatoren betrug etwa 0,001 (§ 43).

Bei *Leidener Flaschen* in Luft werden die Schwingungen bei irgend höherer Beanspruchung stark durch das Sprühen am Rande der Belegungen beeinflusst. Das Sprühen kann durch Verdickung des Glases am Rande der Belegungen und durch hohe und schmale Form der Flaschen vermindert, aber nicht völlig beseitigt werden. Dies erreicht man durch Einsenken der Flaschen in Öl, wobei die Gefahr des Durchschlagens am Rande der Belegungen durch die Verdickung des Glases an dieser Stelle vermindert wird. Die sonstigen Energieverluste durch Leitung und dielektrische Hysterese im Glase hängen von der Glassorte ab, am geringsten ergaben sie sich bei englischem und Rheinischem Flintglas. Immerhin war auch hier das Dekrement noch um ca. 0,01 größer als bei Preßgas-Kondensatoren (§ 44—45).

IV. Schwingungen bei hohen Funkenpotentialen.

A. Dekrement bei hohen Funkenpotentialen.

§ 47. Bis in die neueste Zeit bestand in wissenschaftlichen sowohl wie in technischen Kreisen die Ansicht, daß längere Funkenstrecken als höchstens 1 cm zur Erzeugung von wenig gedämpften, resonanzfähigen Schwingungen nicht geeignet seien. Diese Ansicht schien durch die eingehenden Versuche von Rempp¹⁾, über die Dämpfung von Kondensatorschwingungen ihre Bestätigung zu finden. Rempp beobachtete — infolge des in ihrer Wirkung nicht erkannten Sprühens der Flaschen — ein Minimum des Dekrements bei einer

1) G. Rempp, Ann. d. Phys. 17. p. 627. 1905.

Funkenstrecke von ca. 0,7 cm und eine starke Zunahme des Dekrementes bei Funkenstrecken zwischen 1 und 3 cm.

R. v. Trautenberg und Hahnemann¹⁾ hatten, wie oben erwähnt, den schädlichen Einfluß des Sprühens erkannt und vermieden denselben durch Hintereinanderschalten mehrerer Flaschen und Eintauchen in Öl; jedoch zeigte die von ihnen verwandte Glassorte ziemlich erhebliche, mit der Beanspruchung steigende dielektrische und Leitungsverluste, so daß ihre Messungen des Funkendekrementes infolge dieser Verluste selbst und ihrer Rückwirkung auf den Funken keine sehr präzisen Werte ergeben konnten. Sie ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß nach Abzug der genannten Verluste das Funkendekrement selbst mit steigendem Funkenpotential erst schnell, dann immer langsamer kleiner werden müsse.

Die folgenden Versuche mit Preßgas-Kondensatoren bestätigen, wie wir sehen werden, durchaus diese Vermutung.

§ 48. *Abhängigkeit des Funkendekrementes von der Spannung.*

Der Schwingungskreis für die hochgespannten Schwingungen ist in Fig. 23 dargestellt. Die Kapazität

bestand aus vier annähernd gleichen, hintereinander geschalteten Preßgas-Kondensatoren. Da jeder derselben eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 40000 Volt hatte, so hätten sie hintereinander geschaltet eine Spannung von 160000 Volt vertragen müssen; da sie jedoch nicht ganz gleiche Kapazität und auch nicht ganz gleiche Durchschlagsfestigkeit besaßen, vertrug das System nur ca. 140000 Volt. Die Selbstinduktion bestand aus einem Solenoid von 50 cm

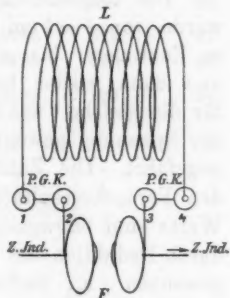


Fig. 23.

Durchmesser und 40 cm Höhe aus 5 mm Cu-Draht. Es war ähnlich wie die Kondensatoren (p. 695) in einem Gestell aus trockenem Holz an Seidenschnuren aufgehängt. Die beiden Enden des Solenoids und die Zuführungen zu den Kondensatoren fingen bei den höchsten Spannungen an stark zu

1) R. v. Trautenberg u. W. Hahnemann, Physik. Zeitschr. 8. p. 498. 1907.

sprühen, sie wurden deshalb so weit, wie es notwendig erschien, mit Wachs überzogen. Als *Elektroden* wurden aus Messingblech getriebene, flach gewölbte Schalen benutzt, genau von der Form und Größe — 22 cm Durchmesser — wie sie von C. Müller¹⁾ zur Messung hoher Spannungen verwandt wurden. Der Funke sprang zwischen kleinen, 0,45 cm hohen aufgelöteten Zinkkuppen über. Diese Elektroden wurden gewählt einmal, um sicherere Werte für die Spannung zu erhalten, und dann, weil die Funkenlänge bei gleicher Spannung bei den großen Elektroden kürzer ist, und, wie wir sehen werden, das Funkendekrement deshalb niedriger ist wie bei kleinen Elektroden. Die Ergebnisse beziehen sich mithin vorläufig nur auf Funken zwischen Zinkelektroden in Luft von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur. Versuche mit Elektroden aus anderen Metallen in verschiedenen Gasen bei hohem und niedrigem Druck sind im Gang. Es wurde, wie früher, als Stromquelle das große Induktorium von Seiffert-Hamburg mit Turbinenunterbrecher benutzt. Die Anzahl der Funken war 7 in der Sekunde.

Die folgende Tab. 22 gibt die Versuchsergebnisse. Es wurde, von $F=1$ cm beginnend, die Spannung von Zentimeter zu Zentimeter bis zu dem erreichbaren Maximum gesteigert, und dann wieder bis auf $F=1$ cm heruntergegangen. Die für die gleiche Funkenstrecke bei aufsteigender und absteigender Spannung gewonnenen Werte sind jedesmal untereinander angeführt. Die Zahlen für die Spannung F sind abgerundet den Versuchsergebnissen C. Müllers entnommen, die größten Werte sind extrapoliert. $b_{01} + b_{02}$ ist, wie oben § 39 gesagt, durch Reduktion des Stromeffektes im Meßkreis auf die Hälfte gewonnen. b_{01} zerfällt in das Joulesche Dekrement b_J und das Funkendekrement b_F . Durch Stoßerregung wird $b_J + b_{02}$ gefunden, und durch Subtraktion

$$(b_{01} + b_{02}) - (b_J + b_{02}) = b_F.$$

b_{02} wurde, wie gewöhnlich, durch Hinzufügung eines bekannten Dekrements im Meßkreis gemessen. α ist der auf den kleinsten Ausschlag umgerechnete Galvanometerausschlag. s ist eine Vergleichszahl, durch welche der berechnete Ausschlag mit dem gemessenen verglichen werden soll, wobei

1) C. Müller, l. c. (vgl. Anm. p. 687).

der Ausschlag für $F = 1 \text{ cm} = 100$ gesetzt ist. Nach der Bjerknesschen Theorie ist der Ausschlag proportional $\frac{F^2}{8 \cdot (2 + 2 \cdot \lambda)}$.

Bezeichnen wir die auf $F = 1 \text{ cm}$ bezogenen Größen mit $[\alpha]$, $[V]$, $[b_{01}]$, $[b_{01}] + [b_{02}]$, so ist

$$s = 100 \cdot \frac{\alpha}{[\alpha]} \frac{[V]^2}{V} \cdot \frac{(b_{01} + b_{02}) b_{01}}{([b_{01}] + [b_{02}]) [b_{01}]}.$$

Tabelle 22. Fig. 24.

$$C_1 = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ Mikrof.}, L_1 = 40500, C_2 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mikrof.}, L_2 = 40900, \\ b_{0,2} = 0,0075, b_Y = 0,0085.$$

F (cm)	V (10^4 Volt)	$\delta_{01} + \delta_{02}$	δ_{01}	δ_f	α	s
1,0	3,14	0,0545	0,0470	0,0385	16,0	100
		0,0558	0,0483	0,0398	15,2	100
2,0	5,65	0,0445	0,0370	0,0285	82	102
		0,0434	0,0359	0,0274	78	91
3,0	8,04	0,0402	0,0327	0,0241	213	104
		0,0395	0,0320	0,0235	210	99
4,0	10,2	0,0361	0,0288	0,0201	372	90
		0,0363	0,0288	0,0203	384	94
5,0	12,3	0,0345	0,0270	0,0185	576	87
		0,0348	0,0273	0,0188	596	90
5,7	13,6	0,0343	0,0268	0,0183	785	94

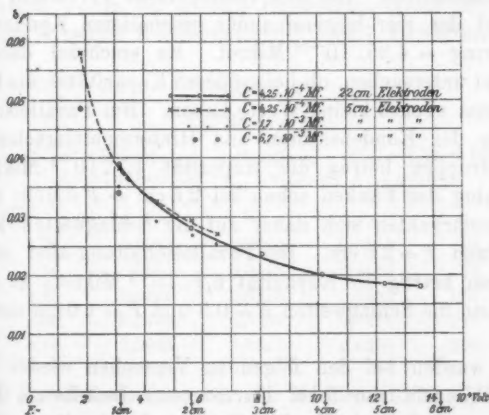


Fig. 24. Abhängigkeit des Funkendekrements von Funkenpotential und Kapazität.

Aus der Tabelle ist zunächst zu ersehen, wie das Funkendekrement d , mit steigender Spannung immer kleiner wird (vgl. Fig. 24). Es sinkt schließlich bei 136000 Volt auf den Wert von 0,0184 herab, so daß das Schwingungsdekrement $d_{01} = 0,0268$ weniger als halb so groß ist als der früher erreichte Minimalwert des Dekrementes von Kondensatorschwingungen (0,068 Rempp). Ob das Dekrement bei weiterer Steigerung der Spannung nun noch immer weiter sinkt, habe ich bisher noch nicht untersuchen können, da es mir an passenden weiteren Preßgas-Kondensatoren fehlte. Die Vergleichszahl s läßt sich nicht sehr genau bestimmen, da mehrere experimentelle Größen (V , α , d_{01} , $d_{01} + d_{02}$) in sie eingehen, deren Bestimmungsfehler sich unter Umständen addieren. In den Abweichungen von s für das gleiche Potential tritt die Unsicherheit ja auch deutlich hervor. Immerhin ist eine Abnahme von s bei den hohen Spannungen gegenüber den niedrigen erkennbar. Ob dies daran liegt, daß die Werte der Funkentpotentiale unsicher sind oder daran, daß das Funkendekrement nicht, wie bei der Theorie vorausgesetzt, konstant ist, sondern während der Entladung zunimmt (§ 15), lasse ich dahingestellt.

§ 49. *Abhängigkeit des Funkendekrementes von der Kapazität und Selbstinduktion.* Bei den vorstehenden Versuchen war die Kapazität der vier hintereinander geschalteten Kondensatoren sehr gering $= 4,25 \cdot 10^{-10}$ Mikrof. Es erscheint daher notwendig zu untersuchen, ob bei größeren Kapazitäten die Funkendekremente ebenso kleine Werte haben. Bei Parallelschaltung je zweier der Kondensatoren und Hintereinanderschalten der beiden Gruppen betrug die Kapazität $1,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof., jedoch schlug der Funke schon bei 2,6 cm $= F$ durch; die Versuche beschränkten sich daher auf die Schlagweiten zwischen $F = 0,5$ und $F = 2,5$ cm. Bei Parallelschaltung aller vier Kondensatoren betrug die Kapazität $6,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof., es konnten jedoch nur die Schlagweiten $F = 0,5$ und $F = 1,0$ cm untersucht werden.

Es wurden bei den folgenden Versuchen wieder die aus zwei Halbkugeln von 5 cm Durchmesser bestehende Funkenstrecke verwandt, da sich die einzelnen Funkenlängen leichter und sicherer mit ihr einstellen ließen als mit den großen

22 cm-Elektroden und bei diesen kleinen Spannungen die Vergrößerung der Funkenlänge und ihr Einfluß auf das Dekrement noch sehr gering ist (§ 50).

Um sicher vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde mit der 5 cm-Funkenstrecke zunächst der gleiche Schwingungskreis wie im vorigen § 48 nochmals zwischen $F=0,5$ und 2,5 cm untersucht.

Tabelle 23.

Fig. 24 (x---x---x-).

 $C_1, L_1, C_2, L_2, \delta_{01}, \delta_f$ wie in Tab. 22.

$F(\text{cm})$	$V(10^4 \text{ Volt})$	$\delta_{01} + \delta_{02}$	δ_{01}	δ_f	α	s
0,5	1,76	0,0743	0,0668	0,0582	23	105
1,0	3,14	0,0546	0,0471	0,0386	134	100
1,5	4,43	0,0491	0,0416	0,0329	341	101
2,0	5,60	0,0455	0,0380	0,0295	610	96
2,5	6,52	0,0432	0,0357	0,0272	951	99

Offenbar entsprechen die Ergebnisse durchaus denen von Tab. 22 (vgl. Fig. 24). Die Werte von δ_f liegen bei den höheren Spannungen eben merklich höher wie dort: vielleicht ist hierin schon die beginnende Verlängerung des Funkens gegenüber den großen Elektroden zu erkennen.

Darauf wurde der gleiche Schwingungskreis bei Parallelschaltung je zweier Kondensatoren ($C_1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof.) untersucht.

Tabelle 24.

Fig. 24 (• • •).

$C_1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof., $L_1 = 40500$ cm, $C_2 = 6,3 \cdot 10^{-4}$ Mikrof.,
 $L_2 = 109000$ cm, $\delta_{02} = 0,0080$, $\delta_f = 0,0085$.

$F(\text{cm})$	$V(10^4 \text{ Volt})$	$\delta_{01} + \delta_{02}$	δ_{01}	δ_f	α	s
0,5	1,76	0,0684	0,0604	0,0519	14,4	109
1,0	3,14	0,0515	0,0435	0,0350	75	100
1,5	4,43	0,0458	0,0378	0,0292	186	96,5
2,0	5,60	0,0435	0,0355	0,0270	345	100
2,5	6,52	0,0421	0,0341	0,0256	522	103

Bei Parallelschaltung der vier Kondensatoren ($C_1 = 6,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof.) wurde zunächst wieder die gleiche Induktionsrolle von 40500 cm eingeschaltet.

Tabelle 25.

Fig. 24 (⊙ ⊙).

$$C_1 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ Mikrof.}, \quad L_1 = 40500 \text{ cm}, \quad C_2 = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mikrof.},$$

$$L_2 = 46800 \text{ cm}, \quad b_{02} = 0,0094, \quad b_J = 0,0090.$$

$F(\text{cm})$	$V(10^4 \text{ Volt})$	$b_{01} + b_{02}$	b_{01}	b_J	α	s
0,5	1,76	0,0670	0,0576	0,0486	41,5	103
1,0	3,14	0,0525	0,0431	0,0341	218	100

Darauf wurde eine kleinere Selbstinduktionsrolle von nur zwei Windungen aus 8 mm-Cu-Draht mit einem Durchmesser von 60 cm und 5 cm Abstand eingestellt.

Tabelle 26.

$$C_1 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ Mikrof.}, \quad L_1 = 7300 \text{ cm}, \quad C_2 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mikrof.},$$

$$L_2 = 109000 \text{ cm}, \quad b_{02} = 0,0093, \quad b_J = 0,0131.$$

$F(\text{cm})$	$V(10^4 \text{ Volt})$	$b_{01} + b_{02}$	b_{01}	b	α	s
0,5	1,76	0,0737	0,0644	0,0513	32,5	94
1,0	3,14	0,0568	0,0475	0,0344	194	100

Das Funkendekrement ist eben merklich größer als bei der vorigen Versuchsreihe. Zur Erklärung genügt das etwas höhere Joulesche Dekrement 0,0131 (gegen 0,0090), wodurch, wie mehrfach erörtert, das Funkendekrement etwas vergrößert wird.

Hiernach ist die Abhängigkeit des Funkendekrements von Selbstinduktion und Wellenlänge sehr gering und diejenige von der Kapazität auch nicht viel größer; ich behalte mir vor, in einem der späteren Abschnitte dieser Arbeit näher auf diese Frage zurückzukommen. Um die Abhängigkeit von der Kapazität zu erläutern, sind in Fig. 24, p. 703 die Ergebnisse der Tab. 27—29 eingetragen. Man sieht, daß das Funkendekrement mit wachsender Kapazität erst schneller, dann langsamer abnimmt. Die Abnahme ist bei niedrigen Spannungen größer als bei höheren. Ich bemerke hier, daß die Messung des Funkendekrements bei niedrigeren Spannungen weniger sicher ist als bei großen Schlagweiten. Es ist möglich, daß dies daher kommt, daß bei kurzen Schlagweiten die veränderliche Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden mitspricht.

Aus dem Ganzen ergibt sich, daß durch Erhöhung des Funkenpotentials und Verwendung verlustloser Kondensatoren die Energie und die Resonanzfähigkeit elektrischer Schwingungen sehr ge-

steigert werden kann. Nehmen wir die Funkenstrecke, statt, wie es früher üblich war, zu 0,7 cm, jetzt zu 5,7 cm, so steigt die Spannung V von 23000 auf 136000 Volt, gleichzeitig sinkt das Dekrement von 0,068 auf 0,0268. *Dadurch steigt der durch eine Entladung in einem schwach gedämpften resonierenden System bewirkte Stromeffekt auf einen etwa 200 fachen Wert.* Es ist zu erwarten, daß dieser Umstand für manche Arbeiten mit elektrischen Schwingungen besonders bei kleinen Wellenlängen sich als vorteilhaft erweisen wird.

§ 50. *Abhängigkeit des Funkendekrements von der Elektrodengröße.* In der Praxis der drahtlosen Telegraphie hatte man bald erkannt, daß für höhere Spannungen das Funkendekrement bei großen Elektroden niedriger ist als bei kleinen.¹⁾ Das rührt daher, daß bei kleineren Elektroden die Schlagweite für dieselbe Spannung größer, der Funken aber länger ist.

Um ein Bild von der Erscheinung zu geben, sind im folgenden einige Versuche mitgeteilt. Dazu ist zu bemerken, daß die Schlagweite besonders für höhere Spannungen und kleinere Elektroden von der Umgebung (Zuleitung usw.) abhängig war, nur bei den großen 22 cm-Elektroden trat dieser Einfluß nicht mehr hervor. Darauf wurde hier keine Rücksicht genommen, so daß die angegebenen Schlagweiten bei kleineren Elektroden sich nicht mit den Messungen von C. Müller und anderen vergleichen lassen. Ferner ist bei sehr großen Funkenlängen die Funkenbahn nicht mehr geradlinig, sondern unregelmäßig gekrümmt und geknickt; dadurch wurden auch die Galvanometeraussschläge unregelmäßig und die Messung unsicher.

Für gleiche Spannung 78000 Volt, und verschiedenen Durchmesser (D) der Elektroden erhielt ich folgende Zahlen:

Tabelle 27.

$D =$	22	5	2	1 cm
$F =$	2,9	3,3	5,4	8,5 cm
$b_f =$	0,024	0,027	0,050	0,070

Vergleichende Messungen bei gleichen Spannungen bei 22 cm- und 5 cm-Elektroden ergaben folgende Schlagweiten und Funkendekremente:

1) R. v. Traubenberg u. W. Hahnemann, l. c.

Tabelle 28.

V (10^4 Volt)	22 cm-Elektroden		5 cm-Elektroden	
	F	d_f	F	d_f
5,65	2	0,0280	2,05	0,028
8,04	3	0,0238	3,35	0,027
10,2	4	0,0202	5,3	0,029
12,3	5	0,0186	7,8	0,037

Man sieht, wie stark der Einfluß der Elektrodengröße ist, und daß bei hohen Potentialen nur sehr große Elektroden die angeführten niedrigen Werte des Funkendekrements ergeben.

B. Anwendung auf die Braunschen Sender.

§ 51. Da es den Anschein hat, als ob die Entwicklung der Sender bei der drahtlosen Telegraphie sich nach der Seite der Stoßerregung vollziehen wird¹⁾, so könnte man denken, daß die folgenden Betrachtungen etwas post festum kommen. Nach Zenneck²⁾ sind jedoch augenblicklich noch über 90 Proz. aller Stationen mit Braunschen Sendern ausgerüstet; außerdem besitzt dieser Sender den großen Vorzug der Einfachheit bezüglich der Koppelung, die in weiten Grenzen variiert werden kann. Eine Besprechung der Vorteile, welche die Anwendung hochgespannter, schwach gedämpfter Kondensatorschwingungen für den Braunschen Sender mit sich bringen würde, erscheint daher angebracht.

Abgesehen davon, daß infolge der höheren Spannung die Schwingungsenergie an sich größer ist, wird ein größerer Bruchteil dieser Energie in nutzbare Strahlungsenergie umgewandelt, da der im Kondensatorkreis selbst verbrauchte Teil der Gesamtenergie infolge des geringeren Eigendekrements viel kleiner ist.³⁾ Der Theorie nach ist das Dekrement der gekoppelten Schwingung (d), wenn k der Koppelungskoeffizient ist und das Dekrement des Primärsystems (d_{01}) kleiner ist als das des Sekundärsystems (d_{02}).

$$d = d_{01} + \frac{\pi^2 k^2}{d_{02} - d_{01}},$$

1) Vgl. Graf Arco, Elektrotechn. Zeitschr. p. 535. 1909.

2) J. Zenneck, „Leitfaden der drahtlosen Telegraphie“, p. 335. Stuttgart 1909.

3) Vgl. W. Hahnemann, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 2. p. 497. 1909.

es sinkt also in beiden Gliedern mit b_{01} , und wir erhalten resonanzfähigere Wellen. Schließlich liegt ein Vorteil darin, daß die — unvorteilhafte — Trennung der Koppelschwingungen in zwei verschiedenen Wellenlängen bei kleinerem Dekrement des Primärkreises erst bei verhältnismäßig engerer Koppelung erfolgt, da der Grenzwert der Koppelung dafür durch $\pi^2 k^2 = b_{02} - b_{01}$ gegeben ist. Wir erhalten also leichter eine *einwellige* Strahlung.

§ 52. Bei den folgenden Versuchen (Versuchsanordnung Fig. 25), konnte ich mangels passender Preßgas-Kondensatoren

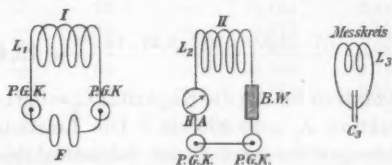


Fig. 25.

für beide Kreise nicht bis zu den höchsten Funkenpotentialen (136 000 Volt) und geringsten Dekrementen ($b_{01} = 0,0268$) kommen, sondern mußte mich mit $V = 72000$ Volt und $b_{01} = 0,034$ begnügen. Die Vorzüge werden daher auch nicht völlig, aber doch genügend zur Geltung kommen.

Wie immer bei Laboratoriumsversuchen, mußte die Strahlungsdämpfung durch Ballastwiderstand (B.W.) im Sekundärkreis ersetzt werden. Bei der Übertragung auf den Meßkreis durch gleichbleibende magnetische Koppelung kommt die größere Ausstrahlung naturgemäß nicht zum Ausdruck. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, mußte daher der Ausschlag des Galvanometers entsprechend dem Ballastwiderstand umgerechnet werden (α' in den Tabellen).

Für folgende vier Fälle wurden die Energien im Primär-, Sekundär- und Meßkreis einerseits, die Dekremente andererseits bei verschiedenen Koppelungsgraden bestimmt:

1. Schwach gedämpfter Kondensatorkreis ($b_{01} = 0,034$), stark gedämpfter Sekundärkreis ($b_{02} = 0,175$).
2. Schwach gedämpfter Kondensatorkreis ($b_{01} = 0,034$), Sekundärkreis geringerer Dämpfung ($b_{02} = 0,087$) (Schirmantenne).

3. Kondensatorkreis mit bisher üblicher Dämpfung ($b_{01} = 0,08$), Sekundärkreis stark gedämpft ($b_{02} = 0,175$).

4. Kondensatorkreis mit bisher üblicher Dämpfung ($b_{01} = 0,08$), Sekundärkreis geringerer Dämpfung ($b_{02} = 0,087$) (Schirmantenne).

In allen Fällen besaß der *Kondensatorkreis* dieselbe Kapazität und Selbstinduktion, und es wurde auch die gleiche Energie hineingeschickt. Die Kapazität C_1 war $= 0,67 \cdot 10^{-3}$ Mikrof., die Selbstinduktion $L_1 = 39800$ cm, die Leistung betrug bei $N = 7,7$ Entladungen pro Sekunde und 72000 Volt Funkenpotential (V)

$$\frac{N \cdot V^2 \cdot C}{2} = \frac{7,7 \cdot 72000^2 \cdot 10^{10} \cdot 0,67 \cdot 10^{-10}}{2} = 13,4 \text{ Watt.}$$

Im *Sekundärkreis* betrug die Kapazität $C_2 = 0,91 \cdot 10^{-3}$ Mikrof. die Selbstinduktion $L_2 = 29300$ cm. Die Leistung ergab sich aus dem Leistungswiderstand R des Sekundärkreises und dem effektiven Strom J , der an einem eingeschalteten Hitzdraht-ampereometer (H.A.) von geringem Widerstand abgelesen wurde, gleich $J^2 R$. R setzte sich zusammen aus dem Ballastwiderstand und dem Leistungswiderstand des Stromkreises selbst. Dieser ergab sich aus dem mit Stoßerregung gemessenen Dekrement 0,0155 zu

$$\frac{0,0155}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{29300}{9,1 \cdot 10^{-10}}} = 0,9 \text{ Ohm.}$$

Die Ballastwiderstände betrugen 4,1 und 9,1 Ohm, so daß die Leistungswiderstände (R) 5,0 bzw. 10,0 Ohm waren. Die entsprechenden Dekremente waren

$$5,0 \cdot 10^9 \cdot \pi \sqrt{\frac{9,1 \cdot 10^{-10}}{29300}} = 0,087$$

und

$$10,0 \cdot 10^9 \cdot \pi \sqrt{\frac{9,1 \cdot 10^{-10}}{29300}} = 0,175.$$

Das Dekrement des Meßkreises betrug 0,007, es war also ein schwach gedämpfter Empfänger vorausgesetzt.

§ 53. In den Tabellen bedeutet k den aus den Dimensionen und dem Abstand der Rollen berechneten Koppelungskoeffizienten. α den Galvanometerausgang bei Resonanz; falls bei engerer Koppelung zwei Resonanzmaxima auftraten, sind beide α_1 und α_2 angegeben. α' ist der in Rücksicht auf

die Strahlung umgerechnete Ausschlag. b das Dekrement der gekoppelten Schwingung, J_e der am Hitzdrahtgalvanometer im Sekundärkreis abgelesene effektive Strom. η das Verhältnis der Leistung im Sekundärkreis zu der im Primärkreis.

Tabelle 29.

Fall 1. Schwach gedämpfter Kondensatorkreis ($\delta_{01} = 0,034$), stark gedämpfter Sekundärkreis ($\delta_{02} = 0,175$). $R = 10$ Ohm.

k	α_1	α	α_2	b	J_e Amp.	η Proz.
0,032	31	—	36	—	1,05	82
0,028	38	—	44	—	1,05	82
0,024	—	64	—	0,123	1,00	75
0,020	—	70	—	0,104	0,98	72
0,016	—	80	—	0,078	0,90	60
0,013	—	82	—	0,058	0,84	53
0,010	—	68	—	0,048	0,74	42
0,008	—	48	—	0,041	0,65	32

Tabelle 30.

Fall 2. Schwach gedämpfter Kondensatorkreis ($\delta_{01} = 0,034$), Sekundärkreis mit geringerer Dämpfung ($\delta_{02} = 0,087$). $R = 5$ Ohm.

$$\alpha' = \alpha \cdot \frac{4,1}{9,1}.$$

k	α_1	α	α_2	α'	b	J_e	η Proz.
0,024	106	—	116	52	—	1,33	66
0,016	—	153	—	69	0,097	1,26	59
0,013	—	182	—	82	0,070	1,23	56
0,0115	—	167	—	75	0,068	1,20	53
0,010	—	154	—	69	0,058	1,12	47
0,008	—	141	—	64	0,052	1,04	40
0,006	—	112	—	50	0,044	0,87	29

Diese beiden Versuchsreihen zeigen, daß bei einem schwach gedämpften Kondensatorkreis stark und schwach gedämpfter Sekundärkreis oder, wenn man die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen ohne weiteres auf die Praxis übertragen darf, stark und schwach strahlende Antenne etwa den gleichen maximalen Stromeffekt (α bzw. α') im Empfänger erzielen. Die stark ausstrahlende Antenne scheint jedoch, wie aus dem Vergleich der beiden Versuchsreihen hervorgeht, entsprechend der Theorie manche Vorzüge zu besitzen: die Doppelwellen treten erst bei etwas engerer Koppelung auf, das Dekrement der gekoppelten Schwingung (b) ist für den maximalen Effekt im Empfänger etwas geringer, und kann durch Änderung der Koppelung in weiteren Grenzen variiert werden. Ferner ist bei großer Ausstrahlung die Gefahr geringer, daß infolge ungünstiger Boden-

verhältnisse usw. die schädliche Dämpfung der Antenne gegenüber ihrer Nutzdämpfung (Strahlungsdämpfung) zu groß wird. Im Gegensatz hierzu werden in der Praxis jetzt meist Antennen mit sehr geringer Strahlung verwandt. Exakte Messungen hierüber wie überhaupt über die Strahlung und Dämpfung der Antennen erscheinen dringend notwendig.

§ 54. Zum Vergleich wurde unter sonst gleichen Umständen Versuchsreihen mit Leidener Flaschen gemacht, wobei, um das Sprühen zu vermeiden, sechs Flaschen hintereinander geschaltet waren.

Tabelle 31.

Fall 3. Kondensatorkreis mit bisher üblicher Dämpfung ($\delta_{01} = 0,08$),
Sekundärkreis stark gedämpft ($\delta_{02} = 0,175$). $R = 10$ Ohm.

k	α_1	α	α_2	δ	J_s	η Proz.
0,027	23	—	25	—	0,88	58
0,020	—	25,5	—	0,13	0,78	45
0,013	—	19,0	—	0,093	0,57	24
0,010	—	12,0	—	0,087	0,44	14

Tabelle 32.

Fall 4. Kondensatorkreis mit bisher üblicher Dämpfung ($\delta_{01} = 0,08$),
Sekundärkreis geringerer Dämpfung ($\delta_{02} = 0,087$).

$$R = 5 \text{ Ohm. } \alpha' = \frac{4,1}{9,1} \cdot \alpha.$$

k	α_1	α	α_2	α'	δ	J_s	η Proz.
0,020	—	61	—	27	0,136	1,06	42
0,016	—	73	—	33	0,100	0,99	37
0,013	—	65	—	29	0,086	0,89	30
0,011	—	48	—	22	0,082	0,75	21

Zum Beweis, daß die Wirkung nicht etwa durch Sprühwirkung stark beeinflußt war, wurden statt der Flaschen Preßgas-Kondensatoren eingeschaltet und die der Flaschen-dämpfung entsprechende stärkere Dämpfung des Kondensator-kreises durch Ballastwiderstand bewirkt.

Tabelle 33.

Fall 4, wie in der vorstehenden Tabelle $\delta_{01} = 0,078$, $\delta_{02} = 0,087$.

$$R = 5 \text{ Ohm. } \alpha' = \frac{4,1}{9,1} \cdot \alpha.$$

k	α_1	α	α_2	α'	δ	J_s	η Proz.
0,024	55	—	65	29	—	1,12	47
0,016	—	80	—	36	0,099	1,00	37
0,013	—	73	—	33	0,084	0,90	30
0,011	—	58	—	25	0,082	0,79	23

Die Differenz mit der vorstehenden Tabelle ist nur sehr gering, das Sprühen macht sich nur wenig merklich.

Um die Vorzüge der geringeren Dämpfung des Kondensatorkreises deutlicher hervortreten zu lassen, sind in Fig. 26

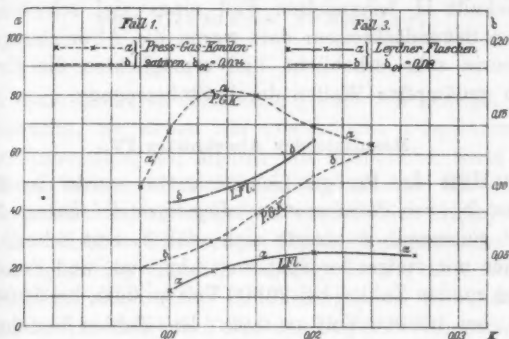


Fig. 26.

die Fälle 1 und 3 wiedergegeben; außerdem sind in Tab. 34 die Maxima des Stromeffektes aller fünf Versuchsreihen nebst der zugehörigen Dekremente nochmals zusammengestellt.

Tabelle 34.

	b_{01}	b_{02}	$\alpha (\alpha')$	b	η Proz.
Fall 1. Preßgas-Kondensator	0,034	0,175	82	0,058	58
Fall 2. „	0,034	0,087	82	0,070	56
Fall 3. Leydner Flaschen	0,080	0,175	25,5	0,13	45
Fall 4. { „	0,080	0,087	33	0,100	37
Preßgas-Kondensator	0,078	0,087	36	0,099	37

Wir sehen, daß der Stromeffekt im Meßkreis in den Fällen 1 und 2 gegenüber 3 und 4 etwa den dreifachen Wert erreicht, und das Dekrement b auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ sinkt. Ich bemerke hierzu nochmals, daß bei höheren Funkenpotentialen das Dekrement im Kondensatorkreis noch weiter sinkt, so daß die Resultate noch etwas verbessert werden würden, wenn statt 72000 Volt 130000 bis 140000 Volt Funkenspannung verwandt wären.

Die Versuchsergebnisse entsprechen im großen und ganzen sehr gut den Ergebnissen der Theorie der gekoppelten Schwingungen; nur sind die Koppelungsdekremente b etwas größer als der Theorie entspricht, wie sich schon bei früheren Versuchen

von C. Fischer¹⁾ und mir²⁾ gezeigt hatte. Die Zunahme des Funkendekrements während der Entladung hat hier, wo der Sekundärkreis stärker gedämpft ist als der Primärkreis, nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß, im Gegensatz zu dem im Abschnitt II behandelten Fall eines viel schwächer gedämpften Sekundärkreises: dort waren die Abweichungen von der Theorie sehr erhebliche und ermöglichten die Erregung schwach gedämpfter Wellen durch Stoßerregung.

Resultate des Abschnittes IV.

Mit Hilfe der Preßgas-Kondensatoren wurde das Funkendekrement (b_p) von Kondensatorschwingungen bei hohem Funkpotential gemessen: es zeigte sich, daß b_p erst schnell, dann langsamer mit steigender Spannung abnimmt, und zwar ergab sich b_p in runden Zahlen bei 20000 Volt zu 0,05, bei 50000 Volt zu 0,03, bei 100000 Volt zu 0,02. Die Zahlen beziehen sich auf Luft von Atmosphärendruck und Zinkelektroden von 22 cm Durchmesser. Bei kleineren Elektroden (5 cm Durchmesser und darunter) ist die Funkenlänge und damit b_p bei hohen Spannungen größer. Das Funkendekrement zeigte sich in weiten Grenzen merklich unabhängig von der Selbstinduktion, mit steigender Kapazität nimmt es etwas ab (§§ 47—49).

Die Anwendung dieser Schwingungen von hohem Funkpotential bietet für den Braunschen Sender in der drahtlosen Telegraphie folgende Vorteile: es wird wegen des kleineren Funkendekrements weniger Energie im Kondensatorkreis verzehrt und dafür entsprechend mehr ausgestrahlt, gleichzeitig ist die Dämpfung der ausgestrahlten Wellen geringer. Bei Laboratoriumsversuchen ergab sich, daß, gegenüber den üblichen Leidener Flaschenkreisen von ca. 0,08 Dekrement, der Stromeffekt im Empfänger bei gleicher zugeführter Energie ca. verdreifacht, das Dekrement der ausgesandten Schwingungen halbiert wird (§§ 50—54).

Danzig-Langfuhr, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule,
9. Mai 1909.

1) C. Fischer, Ann. d. Phys. 22. p. 265. 1907.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. 25. p. 7. 1908.

4. Zur Dispersionstheorie der Serienspektren; von Clemens Schaefer.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, wie die Widersprüche, zu denen die gewöhnliche Dispersionstheorie in ihrer Anwendung auf Medien mit unendlicher Serie führt²⁾, sich lösen lassen. Das Verfahren, welches ich dort ausinandergesetzt habe, beruht im wesentlichen darin, daß mit den Maxwell'schen Gleichungen (für das Vakuum) eine *partielle Differentialgleichung* (nämlich diejenige des die Serie emittierenden Gebildes) nebst ihren Randbedingungen verbunden wird, während in der üblichen Form der Dispersionstheorie *gewöhnliche* Differentialgleichungen (und zwar für ein Medium mit unendlicher Serie deren unendlich viele)³⁾ mit den Gleichungen der Elektrodynamik verknüpft werden. Diesen allgemeinen Gedankengang habe ich an dem speziellen Beispiele einer schwingenden Saite, d. h. für die Differentialgleichung

$$(1) \quad \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - p \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = e X^4)$$

näher ausgeführt.

Dabei bot sich Gelegenheit, von einigen Resultaten der Theorie der Integralgleichungen Gebrauch zu machen.

Das Beispiel der schwingenden Saite ist von mir nicht ohne Absicht, auch ganz abgesehen von der besonderen Einfachheit der Differentialgleichung (1), gewählt worden, obwohl in einer Hinsicht zwischen der schwingenden Saite und dem Gebilde, dem wir die Emission der Serien zuschreiben, ein tiefgreifender Unterschied besteht. Während nämlich die Eigenschwingungen der Saite (und die Eigenwerte des Kernes der betreffenden Integralgleichung) sich im *Unendlichen* häufen,

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 28. p. 421. 1909.

2) G. A. Schott, Physik. Zeitschr. 9. p. 214. 1908.

3) Z. B.: Schott, l. c.

4) Die Bedeutung der Buchstaben ist die nämliche, wie in meiner früheren Mitteilung.

haben im Gegenteil die Eigenschwingungen der Serienspektren eine Häufungsstelle im *Endlichen*.

Der Grund, weshalb ich trotzdem die Differentialgleichung (1) zugrunde legte, ist der folgende: *Es können Fälle realisiert werden, die sich prinzipiell genau so verhalten, wie der von mir behandelte.* Ein erstes Beispiel dafür ist folgendes: Elektrische Wellen mögen ein Medium durchsetzen, in das Resonatoren eingebettet sind. Aus der allgemeinen Theorie der Dispersion folgt, — was für spezielle Fälle von Garbasso¹⁾, Aschkinass²⁾ und mir³⁾ experimentell bewiesen wurde — daß ein solches Medium *Dispersion* und *Absorption* zeigen muß.⁴⁾ Nun hat aber ein solcher Resonator unendlich viele Oberschwingungen⁵⁾, die sich ebenso, wie die der Saite, im *Unendlichen* häufen. Hier sind also meine Überlegungen direkt anwendbar.

Ebenso müssen auch die Gase für *Schallschwingungen* dispergierend werden, wenn schwingungsfähige Gebilde, z. B. *Saiten*, in dieselben eingelagert werden.⁶⁾ Derartige Versuche werden zurzeit im hiesigen Institut auf Veranlassung von Prof. Lummer vorgenommen. Auch hier ist der von mir behandelte Fall realisiert.

Auch in diesen Beispielen würden die gebräuchlichen Formen der Dispersionstheorie einen *unendlich großen Brechungsindex* des betreffenden Mediums liefern; im Gegensatz dazu habe ich in der genannten Arbeit die *Endlichkeit* des Brechungsexponenten — jedenfalls für diese Fälle — erwiesen.

Es könnte indessen fraglich erscheinen, ob mein Resultat auch ohne weiteres auf den Fall paßt, daß die Eigenschwin-

1) A. Garbasso, Atti Acc. die Torino 28. 1893; Journ. de Phys. (3) 2. p. 159. 1893.

2) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 53. p. 534. 1894; E. Aschkinass u. Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901.

3) Cl. Schaefer, Ber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, Heft 42. p. 769.

4) Vgl. die Literatur in meiner zusammenfassenden Darstellung im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 4. p. 274 ff. 1907.

5) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 435. 1898; experimentell bestätigt von F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 5. p. 872. 1901.

6) O. Lummer, in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik 2. (Optik), 10. Aufl. p. 1070, Anm. 1. 1909.

ungen sich im *Endlichen* häufen, was ja gerade bei den Serienspektren der Fall ist. Ein derartiger Zweifel ist mir brieflich freundlicherweise von Hrn. P. Ehrenfest mitgeteilt worden, und ich will daher in dieser Mitteilung zeigen, daß auch in diesem Falle die *Endlichkeit* des Brechungsexponenten sich erweisen und eine Dispersionsformel mit unendlich vielen Gliedern sich aufstellen läßt.

Zu dem Zwecke genügt es, zu zeigen, daß ein schwingendes System, dessen *Eigenschwingungen sich im Endlichen häufen*, durch eine Integralgleichung (zweiter Art in der Hilbertschen Bezeichnungsweise) charakterisiert werden kann, wobei die Eigenwerte des zu der Integralgleichung zugehörigen „Kernes“ sich trotzdem im *Unendlichen* häufen.

Die Möglichkeit eines derartigen Verfahrens gezeigt zu haben, ist das Verdienst von J. Fredholm.¹⁾ Ich gebe im folgenden seinen Gedankengang wieder, wobei ich mich wieder auf *eindimensionale* (saitenähnliche) Gebilde beschränke.

Wir nehmen an, daß die durch die Deformation auf einen Punkt ξ von einem Punkt x ausgeübte Kraft $\mathfrak{R}_{x\xi}$ den Wert habe:

$$(2) \quad \mathfrak{R}_{x\xi} = K(x, \xi) [\mathfrak{x}(\xi) - \mathfrak{x}(x)] dx d\xi,$$

wo $K(x, \xi)$, wie eine einfache Anwendung des Gesetzes von der Gleichheit der Aktion und Reaktion ergibt, eine *symmetrische* Funktion der beiden Argumente x und ξ (der sogenannte „Kern“) ist, und mit $\mathfrak{x}(\xi)$ die Verrückung des Punktes ξ aus seiner Gleichgewichtslage bezeichnet ist. Geben wir der „Saite“, wie wir das Gebilde der Kürze halber wieder nennen wollen, wieder die Länge 1 (von $x=0$ bis $x=1$), so erhalten wir die Gesamtkraft \mathfrak{R}_ξ auf den Punkt ξ durch Integration von (2) über die „Saite“; also:

$$(3) \quad \mathfrak{R}_\xi = \int_0^1 K(x, \xi) [\mathfrak{x}(\xi) - \mathfrak{x}(x)] dx.$$

Ist die Massendichtigkeit der „Saite“ gleich ρ , so ergibt sich demnach folgende Schwingungsgleichung:

$$(4) \quad \rho \frac{\partial^2 \mathfrak{x}(\xi)}{\partial \xi^2} + \int_0^1 K(x, \xi) [\mathfrak{x}(\xi) - \mathfrak{x}(x)] dx = 0.$$

1) J. Fredholm, Compt. rend. 142. p. 506. 1906.

Es sei nun ferner der Kern so beschaffen, daß

$$(5) \quad \int_0^1 K(x, \xi) dx = \sigma = \text{const.},$$

d. h. unabhängig von der Wahl des Punktes ξ .¹⁾ Dann kann man die obige Gleichung (4) folgendermaßen schreiben:

$$(6) \quad \rho \frac{\partial^2 \chi(\xi)}{\partial \xi^2} + \sigma \chi(\xi) - \int_0^1 K(x, \xi) \chi(x) dx = 0.$$

1) Ein Beispiel für einen derartigen Kern, das ich Prof. Kneser verdanke, ist folgendes. Es sei

$$K(x, \xi) = -\xi + \frac{x^2 + \xi^2}{2} \quad \text{für } x \leq \xi;$$

dagegen

$$K(x, \xi) = -x + \frac{x^2 + \xi^2}{2} \quad \text{für } x \geq \xi.$$

Man überzeugt sich leicht, daß $K(x, \xi)$ symmetrisch in x und ξ , sowie daß die erste Ableitung nach x für $x = \xi$ eine Unstetigkeit vom Betrage 1 aufweist. Bildet man nun:

$$\int_0^1 K(x, \xi) dx,$$

so folgt durch Einsetzen obiger Werte:

$$\begin{aligned} & - \int_0^\xi \xi dx - \int_\xi^1 x dx + \int_0^1 \frac{x^2 + \xi^2}{2} dx = -\xi^2 - \frac{x^2}{2} \Big|_\xi^1 + \frac{x^3}{6} \Big|_0^1 + \frac{\xi^2 x}{2} \Big|_0^1 \\ & = -\frac{\xi^2}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{\xi^2}{2} = -\frac{1}{3} = \text{const.}, \end{aligned}$$

was zu beweisen war. Ein anderes Beispiel ist folgendes:

$$\text{für } x \leq \xi: \quad K(x, \xi) = -\cos x \sin \xi,$$

$$\text{für } x \geq \xi: \quad K(x, \xi) = -\sin x \cos \xi.$$

Nimmt man hier als Länge der Saite das Intervall von $x=0$ bis $x=\pi/2$, so ergibt sich das Integral

$$\int_0^{\pi/2} K(x, \xi) dx = -1.$$

Durch Hinzufügung einer geeigneten Konstanten zum Kern kann man es natürlich immer erzielen, was für das Folgende notwendig ist, daß das Integral

$$\int_a^b K(x, \xi) dx,$$

Die Bedingung (5) in Verbindung mit dem Ansatz (3) ist also im wesentlichen identisch mit der Einführung einer der Elongation proportionalen zurücktreibenden Kraft.

Nehmen wir nun den Vorgang als rein periodisch an, d. h. setzen wir

$$(7) \quad x(\xi, t) = q(\xi) \cdot \cos n t,$$

so folgt aus (6):

$$[-q n^2 + \sigma] q(\xi) - \int_0^1 K(x \xi) q(x) dx = 0,$$

oder, nach Multiplikation mit dem Faktor $1/[-q n^2 + \sigma] = \mu$:

$$(8) \quad q(\xi) - \mu \int_0^1 K(x \xi) q(x) dx = 0.$$

Damit haben wir eine *homogene* Integralgleichung vor uns. Sie ist bekanntlich nur für bestimmte Werte von μ (die sog. „Eigenwerte“ μ_n) lösbar; zu jedem Werte μ_n gehört eine „Eigenfunktion“ $q_n(x)$. Dabei häufen sich natürlich die μ_n nur im Unendlichen.

Zu jedem Werte μ_n gehört aber, der Definition von μ gemäß, eine ganz bestimmte Schwingungsfrequenz n_n , die sich aus der Gleichung ergibt:

$$(9) \quad \mu_n = \frac{1}{-q n_n^2 + \sigma}.$$

Läuft μ_n ins Unendliche, so nähert sich auf der rechten Seite von (9) der Nenner der Null; d. h. es wird

$$q n_n^2 = \sigma,$$

oder, wenn wir diesen Wert von n_n als n_∞ bezeichnen:

$$(10) \quad n_\infty = + \sqrt{\frac{\sigma}{q}},$$

d. h. die n_n nähern sich der festen, endlichen Grenze $n_\infty = \sqrt{\sigma/q}$.

wo a untere, b obere Grenze des Intervalles bedeutet, *positiv* ausfällt. — In engem Zusammenhange damit stehen die Ausführungen Hilberts über die „Greensche Funktion im erweiterten Sinne“; vgl. Hilbert, Nachr. d. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen, 1904. p. 219 (2. Mitteilang). Für dreidimensionale Gebiete ist diese Funktion zuerst von Stekloff (Ann. de l'École normale supérieure (2) 19. p. 247. 1902) angegeben und für die Theorie der Integralgleichungen verwendet worden (Ann. de la faculté de Toulouse (2) 6. p. 442. 1904).

Das auf die Integralgleichung (8) zurückgeführte schwingende System ist also derartig beschaffen, daß seine Eigenschwingungen — wie diejenigen der Serienspektren — sich im Endlichen häufen, während natürlich die Werte μ_n (die Eigenwerte des Kernes) nach wie vor eine Häufungsstelle nur im Unendlichen haben.

Damit ist die gestellte Aufgabe eigentlich schon erledigt; es bleibt noch übrig, von der homogenen Integralgleichung (8) zu einer inhomogenen überzugehen, indem wir eine äußere periodische Kraft $X(\xi, t) = U(\xi) \cos nt$ wirken lassen. Unter Abspaltung des Zeitfaktors $\cos nt$ folgt dann:

$$(11) \quad \varphi(\xi) - \mu \int_0^1 K(x, \xi) \varphi(x) dx = p U(\xi) = f(\xi),$$

wo p eine Konstante bedeuten möge¹⁾ und $\mu = 1/\rho n^2 + \sigma$ ein fester, willkürlich gegebener Wert ist; $f(\xi)$ ist zur Abkürzung für $p U(\xi)$ gesetzt, um Gleichung (11) auf die nämliche Form zu bringen, wie die entsprechende Gleichung (16) meiner früheren Arbeit.

Für alle $\mu \neq \mu_n$ hat man dann wieder nach dem Schmidt'schen Entwicklungssatz:

$$(12) \quad \varphi(\xi) = f(\xi) + \mu \sum_1^{\infty} \frac{\varphi_n(\xi)}{\mu_n - \mu} \int_0^1 f(x) \varphi_n(x) dx.$$

Da wir voraussetzen müssen²⁾, daß $U(\xi)$ im Intervalle von $x = 0$ bis $x = 1$ sich nicht merklich ändert, so ergibt sich daraus:

$$(13) \quad \varphi(\xi) = U(\xi) \left[p + \mu \sum_1^{\infty} \frac{c_n \varphi_n(\xi)}{\mu_n - \mu} \right],$$

wenn

$$c_n = p \int_0^1 \varphi_n(x) dx$$

1) Dieser Ansatz für die äußere Kraft weicht von dem üblichen ab; nach dem letzteren sollte die rechte Seite lauten: $p \mu U(\xi)$. Diese Abänderung mache ich jedoch nur der Einfachheit wegen; im anderen Falle würden die Formeln komplizierter, ohne daß Wesentliches sich änderte.

2) Cl. Schaefer, I. c. p. 429.

gesetzt wird; durch Multiplikation mit $\cos n t$ ergibt sich daraus:

$$(14) \quad \varepsilon(\xi) = X \left[p + \mu \sum_1^{\infty} \frac{c_n \varphi_n(\xi)}{\mu_n - \mu} \right].$$

Dieser Wert für ε ist nun in derselben Weise mit den Maxwell'schen Gleichungen zu kombinieren, wie in meiner früheren Arbeit. Wir setzen die x -Komponente der dielektrischen Verschiebung:

$$\mathfrak{D}_x = X + a \int_0^1 \varepsilon d\xi,$$

und ferner:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t} = \text{curl}_x \mathfrak{H}.$$

Dann ergibt sich sofort:

$$(15) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial X}{\partial t} \left\{ 1 + a \int_0^1 p d\xi + \mu \sum_1^{\infty} \frac{a c_n \int_0^1 \varphi_n(\xi) d\xi}{\mu_n - \mu} \right\} = \text{curl}_x \mathfrak{H},$$

oder, unter Benutzung der Abkürzungen:

$$1 + a \int_0^1 p d\xi = b,$$

$$a c_n \int_0^1 \varphi_n(\xi) d\xi = M'_n,$$

endlich:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial X}{\partial t} \left\{ b + \mu \sum_1^{\infty} \frac{M'_n}{\mu_n - \mu} \right\} = \text{curl}_x \mathfrak{H}.$$

Setzt man ferner statt μ und μ_n die Perioden T und T_n ein, so folgt, da

$$\mu = \frac{1}{q n^2 + \sigma} = \frac{T^2}{-4 \pi^2 q + \sigma T^2}, \quad \mu_n = \frac{T_n^2}{-4 \pi^2 q + \sigma T_n^2}$$

ist:

$$(16) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial X}{\partial t} \left\{ b + \sum_1^{\infty} \frac{M_n}{1 - \frac{T_n^2}{T^2}} \right\} = \text{curl}_x \mathfrak{H},$$

wobei noch

$$M'_n \frac{\sigma T_n^2 - 4 \pi^2 q}{4 \pi^2 q} = M_n$$

gesetzt worden ist.

Der Klammerausdruck der linken Seite von (16) ist gleich dem Quadrate des Brechungsexponenten ν ; also ergibt sich folgende Dispensionsformel:

$$(17) \quad \nu^2 = b + \sum_1^{\infty} \frac{M_n}{1 - \frac{T_n^2}{T^2}}.$$

Der Brechungsexponent ist für alle $T \neq T_n$ endlich; wird $T = T_n$, so würde allerdings nach (17) ein unendlich großer Brechungsindex folgen; doch ist dies lediglich eine Folge der vernachlässigten Dämpfung, deren Einfluß sich ohne Schwierigkeit würde berücksichtigen lassen.

Breslau, Physik. Inst. d. Univ., im April 1909.

(Eingegangen 11. Mai 1909.)

5. *Bestimmung des Sättigungsdruckes von
Wasserdampf unter 0°;
von Karl Scheel und Wilhelm Heuse.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Regnaultschen Messungen des Sättigungsdruckes von Wasserdampf haben auch unter 0° bis in die neuere Zeit das Fundament aller bezüglichen Rechnungen gebildet, insbesondere haben die auf Grund dieser Messungen von Broch¹⁾ berechneten Tafeln überall Eingang gefunden, obwohl seine Interpolationsformel unter 0° keineswegs mit den Beobachtungen selbst in Einklang steht.

Auch die Regnaultschen Messungen selbst sind den heutigen Anforderungen nicht mehr gewachsen. Sie zeigen einmal eine sehr geringe innere Übereinstimmung — bei der am leichtesten festzuhaltenden Temperatur 0° differieren die Druckmessungen um mehr als 0,15 mm —, außerdem aber leiden sie an prinzipiellen Fehlern, so z. B. unnötiger Länge der Quecksilbersäulen und Gegenwart von beträchtlichen Luftresten. Endlich bleibt bei den Regnaultschen Beobachtungen unentschieden, ob die gemessene Größe in jedem einzelnen Falle den Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Eis oder über Wasser darstellt.

Namentlich in dieser letzteren Hinsicht sind die neueren umfangreichen Messungen von Juhlin²⁾ und Marvin³⁾ einwandfrei. Die Beobachtungen von Juhlin erstrecken sich für den Sättigungsdruck über Wasser bis zu -13° , über Eis bis zu -50° ; Marvin beobachtete nur den Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Eis bis hinab zu -52° .

1) O. J. Broch, Trav. et Mém. du bureau intern. des Poids et Mesures 1. A. p. 22. Paris 1881.

2) Julius Juhlin, Bih. till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. 17. Afd. I. No. 1. 72 S. 1891.

3) C. F. Marvin, Extract No. 10 from Annual Report of the Chief Signal Officer 1891. p. 351—383. Washington 1892.

Die vergleichbaren Beobachtungen Juhlius und Marvins weichen jedoch teilweise beträchtlich, bis zu 0,06 mm, voneinander ab. Insonderheit zeigen die für 0° gefundenen Sättigungsdrucke noch eine Differenz von $+0,023$ bzw. $-0,011$ mm gegen den später in der Reichsanstalt¹⁾ gemessenen Wert.

Unter diesen Umständen erschien eine nochmalige Revision dieser für die Thermodynamik und die kosmische Physik wichtigen Daten mit verbesserten Hilfsmitteln wünschenswert. Die Beobachtungen, über welche im folgenden berichtet wird, erstrecken sich von 0° ausgehend für den Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser bis zu -16° , über Eis bis -68° . Diese Grenzen waren dadurch gegeben, daß es nicht gelang, Wasser bei wesentlich tieferer Temperatur als bei -16° flüssig zu erhalten, und daß der Sättigungsdruck über Eis bei -68° bereits auf 0,001 mm gesunken ist.

1. Methode und Versuchsanordnung.

Es wurde die statische Methode angewendet.

Das Wasser befand sich in zwei röhrenförmigen Gefäßen u_1 und u_2 (Fig. 1), die mit der übrigen ganz aus Glas hergestellten Apparatur verblasen waren. Die zwei Gefäße wurden vorgesehen, um die Unterkühlung unschädlich zu machen, welche eintritt, wenn bei Zuschaltung des Vakuums eine größere Dampfmenge schnell gebildet wird. Es wurde deshalb in der Weise vorgegangen, daß die nötige Dampfmenge fast vollständig dem einen der beiden Gefäße entnommen wurde, während darauf das andere nur den letzten Ausgleich und die Aufrechterhaltung des zu messenden Druckes zu besorgen hatte. Die entsprechenden Verbindungen wurden durch die Quecksilberumschalter U_1 und U_2 hergestellt.

Die Versuche wurden in der Weise angeordnet, daß man unter Benutzung auch des Umschalters U_3 das Manometer abwechselnd mit den Wassergefäßen u_1 und u_2 und dem Kondensationsgefäß K , welches sich in flüssiger Luft befand, in Verbindung setzte. Bei der Temperatur der flüssigen Luft

1) M. Thiesen u. K. Scheel, Wissenschaftl. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. p. 71—94. 1900.

konnte der Sättigungsdruck des Wasserdampfes als weit unterhalb der Wahrnehmungsgrenze liegend angesehen werden, was auch unsere Messungen bestätigten.

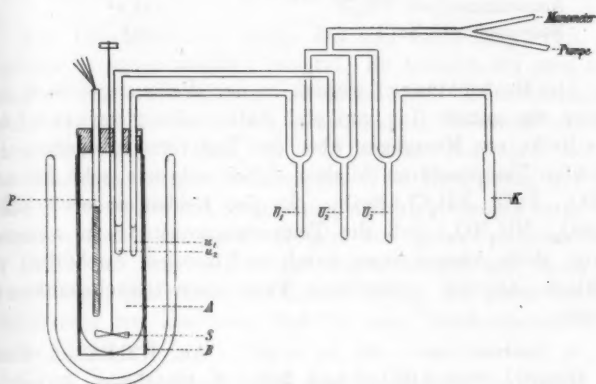


Fig. 1.

Das ganze System war vor Beginn der Versuche mittels einer Gaedepumpe gut von Luft befreit.

Die Wassergefäße u_1 und u_2 befanden sich in einem Bade konstanter Temperatur.

2. Temperaturbäder.

Zur Erzielung konstanter Temperatur mußten in den verschiedenen Bereichen verschiedene Mittel verwendet werden.

a) 0° . Bei 0° wurde die für Untersuchungen an Thermometern übliche Eispackung benutzt.

b) *Intervall 0° bis -21°* . Es wurden Gemische von Eis und Salzen verwendet, welche in einem Dewarschen Gefäße zu Brei verrührt wurden. Die Verdampfungsgefäße und das Platinthermometer P befanden sich in einem Alkoholbade A , welches in den Brei eingesetzt war. Das Alkoholbad wurde durch einen Schraubenrührer S in kräftiger Bewegung gehalten. Bei Benutzung der folgenden Salze wurden die nebengeschriebenen Temperaturen erreicht.

Kaliumnitrat KNO_3	-2,8°
Magnesiumsulfat MgSO_4	-4 bis -5°
Bariumchlorid BaCl	-7,3°
Ammoniumnitrat NH_4NO_3	-8,5 bis -9,5°
Ammoniumchlorid NH_4Cl	-15,2°
Natriumchlorid NaCl	-21°

Die Beobachtungen wurden in der Weise angeordnet, daß immer ein ganzer Tag auf eine Salzmischung verwendet und eine Reihe von Messungen über den Tag verteilt wurden. Die erzielten Temperaturen blieben dabei teilweise sehr konstant (KNO_3 , BaCl , NH_4Cl , NaCl). In den beiden anderen Fällen (MgSO_4 , NH_4NO_3) ließ die Temperaturkonstanz zu wünschen übrig, doch konnte man durch rechtzeitiges Nachfüllen von Salzbrei langsam verlaufende Temperatur-Umkehrpunkte erhalten.

c) *Intervall von -20 bis -50°.* Als Kühlmittel diente ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure, in welches das unter b) erwähnte Alkoholbad (A in Fig. 1) aber nicht direkt eingesetzt wurde, sondern erst unter Zwischenschaltung eines elektrisch heizbaren Metalldoppelmantels B. Zur Herstellung konstanter Temperaturen kühlte man zunächst das Bad auf unterhalb -50° ab, heizte dann bis nahe an die gewünschte Temperatur heran und ließ endlich nach Ausschaltung des Heizstromes Ausgleich eintreten. Nach einiger Übung erhielt man auf diese Weise in den Umkehrpunkten genügend lange Zeit die gewünschte Konstanz. Durch stufenweise fortgesetztes Erhöhen der Temperatur wurde so im ganzen Bereich eine Reihe von Beobachtungspunkten gewonnen.

d) *Intervall von -50 bis -70°.* Das Verfahren zur Herstellung konstanter Temperaturen war demjenigen unter c) völlig analog, nur wurde an Stelle des Gemisches von Alkohol und fester Kohlensäure flüssige Luft verwendet. Um nach jedesmaligem Abstellen des Heizstromes konstante Temperaturen zu erhalten, durfte sich nur wenig flüssige Luft im Dewarschen Gefäße befinden, welche den Boden des Metalldoppelmantels B gerade berührte und dadurch in heftigem Sieden gehalten wurde. Als Kühlmittel wurde somit weniger die flüssige Luft als der kalte Luftdampf benutzt. Flüssige Luft

darfte also namentlich an den Temperatur-Umkehrpunkten stets in nur geringen Mengen nachgefüllt werden.

3. Druckmessung.

Zur Druckmessung wurde das von Lord Rayleigh angegebene Neigemanometer¹⁾ benutzt. Es besteht aus zwei miteinander fest verbundenen Glaskugeln als Druckkammern, welche zur Hälfte von einem gemeinsamen Reservoir aus mit Quecksilber gefüllt sind, und in welche von oben her je eine Glasspitze eingeschmolzen ist. Die Einstellung auf Berührung von Spitze mit ihrem Spiegelbild gleichzeitig in beiden Kammern geschieht durch Neigen des ganzen Manometers; die Größe der Neigung, welche durch Spiegel und Skala bestimmt wird, gibt unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse ein absolutes Maß für den Druckunterschied in beiden Kammern.

Lord Rayleigh hat mit diesem Manometer Drucke bis 1,5 mm gemessen. Um das Manometer für noch höhere Drucke brauchbar zu machen, mußte der Spiegel, welchen Lord Rayleigh oberhalb des Instrumentes angeordnet hatte, in die Verlängerung der Drehachse verlegt werden; dadurch wurde verhindert, daß bei größerer Neigung des Manometers sich der Abstand von Spiegel und Skala merklich änderte. Das Anvisieren der Spitzen geschah mit einem schwach vergrößernden Mikroskop; durch ein totalreflektierendes Prisma wurden die Bilder beider Spitzen nebeneinander ins Gesichtsfeld gebracht, wodurch die Beurteilung gleichen Abstandes beider Spitzen von ihren Spiegelbildern beträchtlich verschärft wurde. Das Mikroskop war mit dem drehbaren Teile des Manometers fest verbunden, so daß die Spitzen auch bei großen Neigungen des Manometers ihre Lage im Gesichtsfeld des Mikroskops nicht änderten.

Entsprechend der Benutzung für größere Neigungen wurde das Instrument im ganzen stabiler gebaut als die ursprüngliche Rayleighsche Form und auf genügende Biegsamkeit der

1) Lord Rayleigh, Phil. Trans. (A) 196. p. 208. 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 713. 1901.

von den Meßkammern zur übrigen Apparatur führenden Glasfedern besonders geachtet.¹⁾

Das Manometer war von der Nullage (gleicher Druck in beiden Kammern) aus gerechnet auf Messung von Druckunterschieden von etwa 2,5 mm nach beiden Seiten brauchbar. Der gesamte Meßbereich betrug also 5 mm. Die Messung wurde in der Art ausgeführt, daß die eine Kammer, die Normalkammer, durch Anschluß an eine künstliche Atmosphäre konstanter Temperatur auf einem konstanten Druck (bei Messung der kleineren Drucke dem Vakuum) gehalten wurde, während die andere, die Meßkammer, abwechselnd mit dem Vakuum und dem Dampfraum in Verbindung stand.

Die Größen, welche in die Gleichung zur Berechnung des Druckes eingehen, sind Abstand der Spitzen, Abstand des Spiegels von der Skala und Skalenausschlag. Der Spitzenabstand wurde mit Hilfe eines Horizontalkomparators bestimmt. Hierbei waren die Manometerkugeln mit Wasser gefüllt und mit einer über beide reichenden Glasplatte bedeckt; in den Zwischenraum zwischen den äußeren Kugeloberflächen und der Glasplatte wurde ebenfalls Wasser gebracht. Auf diese Weise erschien der Spitzenabstand ohne Verzerrung. Die Messung wurde in gleicher Weise von der Vorder- und von der Rückseite ausgeführt und ergab als Spitzenabstand 30,110 bzw. 30,100 mm. Der Mittelwert 30,105 mm wurde in die späteren Berechnungen eingeführt.

Der Abstand von Spiegel zu Skale wurde, soweit nötig, täglich mit einer Genauigkeit von 0,1 mm bestimmt; er betrug etwa 2270 mm und änderte sich von Tag zu Tag kaum merklich.

Als Skale wurde eine 800 mm lange Glasskale benutzt, welche innerhalb der erforderlichen Genauigkeit innere Teilungsfehler nicht hatte und deren Gesamtlänge auf 0,01 mm richtig war.

4. Temperaturmessung.

Zur Messung der Temperatur diente ein Platinthermometer, welches bereits früher gelegentlich der Bestimmung der

1) Konstruktionseinzelheiten der verbesserten Form des Rayleighschen Manometers wird eine später erscheinende Beschreibung in der Zeitschrift für Instrumentenkunde geben.

Ausdehnung des Platins unter 0° benutzt worden war und sich seit jener Zeit (Juli 1907) nicht merklich geändert hatte. Sein Eispunkt wurde während der Versuche mehrfach kontrolliert und in genügender Weise konstant gefunden. Auch eine Widerstandsbestimmung in flüssigem Sauerstoff bestätigte die frühere Eichung des Thermometers. Alle Temperaturmessungen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt.

5. Versuchsergebnisse.

Den Ausgangspunkt der Versuche bei wechselnden Temperaturen bildeten eine Reihe von Beobachtungen bei 0° . Diese sind insofern von besonderer Wichtigkeit, als dadurch der Anschluß an die früheren Messungen¹⁾ in der Reichsanstalt von Thiesen und Scheel gewonnen wird. Es wurden 5 Versuchsreihen ausgeführt, welche sich aus 2 bis 4 nahe übereinstimmenden Einzelmessungen zusammensetzen. Die 5 Reihennittel sind im folgenden wiedergegeben; die Zahl der Einzelmessungen ist jedesmal als Gewicht hinzugefügt.

Messungen bei 0° .

Tag	Gewicht	Reihennittel	$B - M$
26. 1. 09	3	4,5797 mm	+ 0,0009 mm
28. 1. 09	3	4,5792 „	+ 0,0004 „
28. 1. 09	3	4,5903 „	+ 0,0015 „
11. 2. 09	2	4,5772 „	- 0,0016 „
26. 2. 09	4	4,5774 „	- 0,0014 „

Als Gesamtmittel ergibt sich hieraus

$$4,5788 \text{ mm} \pm 0,0006 \text{ mm}$$

in völliger Übereinstimmung mit dem Werte von Thiesen und Scheel

$$4,579 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}.$$

Die Versuchsergebnisse bei wechselnder Temperatur sind in den folgenden beiden Tabellen, die sich auf Sättigungs-

1) M. Thiesen u. K. Scheel, Wissensch. Abb. der Phys.-Techn. Reichsanstalt 3. p. 71—94. 1900.

drucke des Wasserdampfes über Wasser und über Eis beziehen, zusammengestellt. Die Tabellen sind nach fallender Temperatur geordnet; aus der ersten Spalte der Tabellen sind die zugehörigen Beobachtungstage zu erkennen, welche mit fortlaufenden römischen Ziffern bezeichnet sind. Die zweite Spalte enthält die Temperatur, die dritte den beobachteten Sättigungsdruck.

Beobachtete Sättigungsdrucke über Wasser.

Tag	Temperatur °	Druck in mm	R in mm	B - R in 0,001 mm	K - R in 0,001 mm	B - K in 0,001 mm
V	- 2,798	3,729	3,734	-5	-2	-3
V	- 2,814	3,724	3,729	-5	-2	-3
IV	- 2,816	3,726	3,729	-3	-2	-1
VI	- 2,830	3,726	3,725	+1	-2	+3
VI	- 2,838	3,724	3,723	+1	-2	+3
IV	- 3,918	3,432	3,436	-4	-1	-3
I	- 4,842	3,209	3,207	+2	+2	0
I	- 4,853	3,204	3,204	0	+2	-2
I	- 4,884	3,202	3,197	+5	+2	+3
I	- 4,900	3,193	3,193	0	+2	0
II	- 7,250	2,675	2,672	+3	+3	0
III	- 7,267	2,672	2,668	+4	+3	+1
III	- 7,279	2,669	2,666	+3	+3	0
II	- 7,298	2,668	2,662	+6	+3	+3
III	- 7,301	2,665	2,662	+3	+3	0
II	- 7,311	2,668	2,660	+8	+3	+5
II	- 7,313	2,661	2,659	+2	+3	-1
II	- 7,316	2,659	2,658	+1	+3	-2
VIII	- 8,804	2,373	2,370	+3	+1	+2
VIII	- 9,115	2,315	2,319	-4	+1	-5
VIII	- 9,812	2,191	2,191	0	+1	-1
VII	-15,176	1,421	1,426	-5	-2	-3
VII	-15,308	1,412	1,411	+1	-2	+3

Beobachtete Sättigungsdrucke über Eis.

Tag	Temperatur °	Druck in mm	R in mm	B - R in 0,001 mm	K - R in 0,001 mm	B - K in 0,001 mm
V	- 2,806	3,628	3,631	- 3	+ 2	- 5
VI	- 2,816	3,627	3,628	- 1	+ 2	- 3
V	- 2,823	3,629	3,626	+ 3	+ 2	+ 1
VI	- 2,838	3,628	3,621	+ 7	+ 2	+ 5
VI	- 2,855	3,628	3,616	+ 12	+ 2	+ 10
IV	- 3,995	3,286	3,286	0	+ 3	- 3
IV	- 4,064	3,264	3,267	- 3	+ 3	- 6
IV	- 4,142	3,248	3,246	+ 2	+ 3	- 1
IV	- 4,152	3,251	3,243	+ 8	+ 3	+ 5
III	- 7,257	2,492	2,489	+ 3	+ 4	- 1
III	- 7,291	2,489	2,481	+ 8	+ 4	+ 4
III	- 7,291	2,488	2,481	+ 7	+ 4	+ 3
II	- 7,296	2,488	2,480	+ 8	+ 4	+ 4
III	- 7,308	2,485	2,478	+ 7	+ 4	+ 3
II	- 7,318	2,485	2,480	+ 5	+ 4	+ 1
II	- 7,330	2,485	2,473	+ 12	+ 4	+ 8
VIII	- 8,597	2,220	2,215	+ 5	+ 4	+ 1
VIII	- 8,961	2,148	2,146	+ 2	+ 4	- 2
VIII	- 9,606	2,028	2,028	0	+ 4	- 4
VII	- 15,068	1,247	1,242	+ 5	+ 4	+ 1
VII	- 15,262	1,222	1,220	+ 2	+ 4	- 2
IX	- 20,786	0,726	0,726	0	0	0
IX	- 20,847	0,722	0,722	0	0	0
IX	- 20,908	0,719	0,717	+ 2	0	+ 2
IX	- 20,964	0,712	0,714	- 2	0	- 2
IX	- 21,015	0,711	0,711	0	0	0
IX	- 21,025	0,714	0,710	+ 4	0	+ 4
XIV	- 22,46	0,616	0,618	- 2	0	- 2
XI	- 23,41	0,562	0,563	- 1	- 1	0
XII	- 23,51	0,554	0,558	- 4	- 1	- 3
XIII	- 23,88	0,537	0,538	- 1	- 1	0
X	- 24,15	0,521	0,522	- 1	- 1	0
XIII	- 26,86	0,399	0,401	- 2	- 2	0
XI	- 26,90	0,397	0,398	- 1	- 2	+ 1
XIV	- 27,17	0,385	0,387	- 2	- 2	0
X	- 27,56	0,366	0,373	- 7	- 2	- 5
XV	- 28,56	0,337	0,336	+ 1	- 2	+ 3

Beobachtete Sättigungsdrucke über Eis (Fortsetzung).

Tag	Temperatur °	Druck in mm	R in mm	B - R in 0,001 mm	K - R in 0,001 mm	B - K in 0,001 mm
XII	-30,16	0,281	0,285	-4	-2	-2
XIV	-31,02	0,259	0,261	-2	-3	+1
XI	-32,10	0,232	0,233	-1	-3	+2
XIII	-32,26	0,228	0,229	-1	-3	+2
X	-32,74	0,215	0,218	-3	-3	0
XIV	-34,57	0,177	0,179	-2	-3	+1
XV	-37,24	0,132	0,134	-2	-3	+1
XI	-39,00	0,108	0,110	-2	-3	+1
X	-39,56	0,099	0,104	-5	-3	-2
XIII	-41,67	0,080	0,082	-2	-3	+1
XIV	-42,33	0,073	0,076	-3	-3	0
XII	-42,98	0,066	0,070	-4	-3	-1
XV	-43,94	0,060	0,063	-3	-2	-1
XI	-47,31	0,042	0,041	+1	-2	+3
XVIII	-48,7	0,035	0,036	-1	-2	+1
XVII	-48,9	0,033	0,035	-2	-2	0
XIX	-49,4	0,033	0,033	0	-1	+1
XVI	-49,8	0,030	0,031	-1	-1	0
X	-51,1	0,024	0,027	-3	-1	-2
XVIII	-52,0	0,023	0,024	-1	-1	0
XVII	-52,3	0,021	0,023	-2	-1	-1
XIX	-52,6	0,021	0,022	-1	-1	0
XVI	-54,0	0,018	0,018	0	-1	+1
XVIII	-54,5	0,016	0,017	-1	-1	0
XVII	-55,9	0,013	0,014	-1	-1	0
XVI	-56,4	0,013	0,014	-1	-1	0
XIX	-56,6	0,012	0,013	-1	-1	0
XVIII	-59,6	0,007	0,009	-2	-1	-1
XVII	-61,5	0,005	0,007	-2	-1	-1
XVI	-62,6	0,004	0,006	-2	-2	0
XIX	-63,6	0,004	0,005	-1	-2	+1
XVIII	-64,2	0,003	0,005	-2	-2	0
XVII	-65,1	0,001	0,004	-3	-2	-1
XIX	-65,9	0,002	0,004	-2	-2	0
XVIII	-67,5	0,001	0,003	-2	-2	0
XIX	-67,9	0,001	0,003	-2	-2	0

6. Auswertung und Diskussion der Beobachtungen.

Versuche, die Beobachtungen durch Gleichungen der Hertz'schen Art¹⁾ darzustellen, ergaben als die hierfür am besten geeigneten Formeln für den Sättigungsdruck p über Wasser

$$\log p = 23,55887 - 5 \cdot \log T - \frac{2925,82}{T},$$

Sättigungsdruck p' über Eis

$$\log p' = 11,50406 - 0,4 \cdot \log T - \frac{2694,2}{T},$$

wo T die absolute Temperatur bezeichnet.

Die hiernach berechneten Werte sind in den vorstehenden Tabellen unter R verzeichnet; eine weitere Spalte der Tabellen $B - R$ gibt die Unterschiede gegen diese Werte im Sinne Beobachtung minus Rechnung wieder.

Es ist sofort ersichtlich, daß die obigen Formeln die Beobachtungen nicht voll darzustellen vermögen. Die Abweichungen sind zu groß, als daß sie sich durch die Beobachtungsfehler erklären ließen; außerdem weisen sie, wie ein Blick auf die Spalte $B - R$ lehrt, systematische Gänge auf.

Man hat darum, um auch diesen Abweichungen Rechnung zu tragen, ein graphisches Ausgleichsverfahren angewendet. Hierbei wurden die Abweichungen, welche nahe beieinander liegenden Temperaturen zugehören, zu Mittelwerten vereinigt, und in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem (Fig. 2 für Wasser, Fig. 3 für Eis) eingetragen. Aus

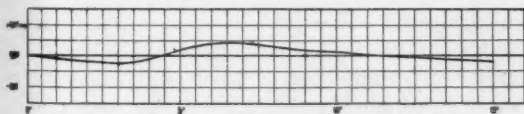


Fig. 2. Δp_{Wasser} .

den durchgezogenen Kurven sind die Werte der mit $K - R$ überschriebenen Spalten entnommen. Die Kurven in Verbindung mit den obigen Formeln geben also unsere Beobachtungen am besten wieder und sind zur Aufstellung der folgenden, von

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 198. 1882.

Grad zu Grad fortschreitenden Tabellen für den Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser und Eis benutzt.

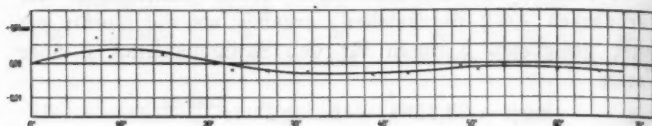


Fig. 3. Δp_{Eis} .

Tafel für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes in mm
1. über Eis.

Temp. °	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
- 0	4,579	4,219	3,885	3,575	3,288	3,022	2,776	2,548	2,337	2,143
-10	1,963	1,797	1,644	1,503	1,373	1,253	1,143	1,041	0,948	0,863
-20	0,784	0,712	0,646	0,586	0,530	0,480	0,434	0,392	0,354	0,319
-30	0,288	0,259	0,233	0,209	0,188	0,168	0,151	0,135	0,120	0,108
-40	0,096	0,085	0,076	0,068	0,060	0,053	0,047	0,042	0,037	0,033
-50	0,029 ₆	0,026 ₃	0,023 ₁	0,020 ₃	0,017 ₈	0,015 ₆	0,013 ₆	0,011 ₈	0,010 ₁	0,008 ₇
-60	0,007 ₂	0,006 ₁	0,004 ₉	0,003 ₈	0,002 ₉	0,002 ₃	0,001 ₇	0,001 ₂	0,000 ₈	—

2. über Wasser.

- 0	4,579	4,259	3,958	3,678	3,415	3,171	2,942	2,727	2,525	2,337
-10	2,160	1,996	1,843	1,701	1,568	1,445	1,331			

Andererseits erlauben die Kurvenwerte ($K - R$) die Fehler der einzelnen Beobachtungen selbst abzuleiten, wie sie in der letzten Spalte ($B - K = [B - R] - [K - R]$) vorstehender Tabellen aufgeführt sind. Auf Grund dieser Zahlen kann man den Fehler des Resultates bei den tieferen Temperaturen auf weniger als $\pm 0,001$ mm bewerten. Bei den wenig unter 0° liegenden Temperaturen ist er entsprechend den Schwierigkeiten, die Temperatur konstant zu erhalten, etwas größer; doch entspricht er einer Unsicherheit der Temperatur von höchstens $\pm 0,01^\circ$.

Es wäre wohl erwünscht gewesen, die Beobachtungen bei den tieferen Temperaturen (unterhalb -50°) mit dem früher¹⁾

1) K. Scheel u. W. Heuse, Zeitschr. f. Instrk. 29. p. 14. 1909.

beschriebenen Membranmanometer anzustellen. Hiermit würde im Intervall -50 bis -70° eine größere Genauigkeit erreicht, und auch das Intervall unter -70° der Beobachtung zugänglich geworden sein. Es zeigte sich jedoch, daß die Innenwandungen des Membranmanometers, wenn sie längere Zeit mit dem Vakuum in Verbindung gestanden hatten, bei Einführung von Wasserdampf diesen in beträchtlichem Maße aufnahmen¹⁾. Infolgedessen stieg der Druck im Membranmanometer nur sehr langsam an; Gleichgewicht trat erst nach mehreren Stunden ein, es ließ sich aber nicht entscheiden, ob der dann erreichte Druck wirklich der Sättigungsdruck war, oder ob man es nicht vielmehr mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation zu tun hatte.

Dagegen wurde das Membranmanometer mit Vorteil verwendet, um einen etwaigen Einfluß der Dämpfe von Quecksilber und Fett zu studieren, welche, Quecksilber als Abschlußflüssigkeit, Fett als Dichtungsmittel für die Schiffe am Membranmanometer, nicht vermieden werden konnten. Es zeigte sich nämlich, daß eine lokale Abkühlung des mit gesättigtem Quecksilber- und gesättigtem Fettdampf gefüllten hochevakuierten Systems auf -190° bei Gegenwart von Quecksilber und Fett von Zimmertemperatur den Druck im System, wenn überhaupt, sicher um weniger als $0,00003$ mm erniedrigte. Das bedeutet, daß bei allen vorliegenden Beobachtungen das System stets mit bei Zimmertemperatur gesättigtem Quecksilber- und Fettdampf gefüllt war, deren Einfluß also bei der Art, wie die Messungen angestellt sind, eliminiert ist.

7. Vergleichung der Beobachtungen mit Formeln.

Es ist schon oben (p. 733) darauf hingewiesen, daß die beobachteten Sättigungsdrucke des Wasserdampfes sowohl über Eis, als auch über Wasser sich nicht restlos durch Gleichungen nach Art der von Hertz abgeleiteten Formeln darstellen lassen.

¹⁾ Über ähnliche Beobachtungen, aber bei höheren Drucken, vgl. T. Ihmori, Wied. Ann. 31. p. 1006—1014. 1887.

Das gleiche gilt für Formeln, die Thiesen¹⁾ für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Eis und über Wasser gegeben hat, wie die folgende Tabelle zeigt:

Vergleichung mit der Thiesenschen Formel.

Temp.	Sättigungsdruck des Wasserdampfes in mm					
	über Eis			über Wasser		
	Beobachtet	Thiesen	B.—Th.	Beobachtet	Thiesen	B.—Th.
0°	4,579	4,581	-0,002	4,579	4,581	-0,002
- 5	3,022	3,010	+0,012	3,171	3,162	+0,009
-10	1,963	1,946	+0,017	2,160	2,145	+0,015
-15	1,253	1,237	+0,016	1,445	1,432	+0,013
-20	0,784	0,772	+0,012			
-25	0,480	0,473	+0,007			
-30	0,288	0,284	+0,004			
-35	0,168	0,167	+0,001			
-40	0,096	0,096	±0,000			
-45	0,053	0,054	-0,001			
-50	0,030	0,029	+0,001			
-55	0,016	0,016	±0,000			
-60	0,007	0,008	-0,001			
-65	0,002	0,004	-0,002			

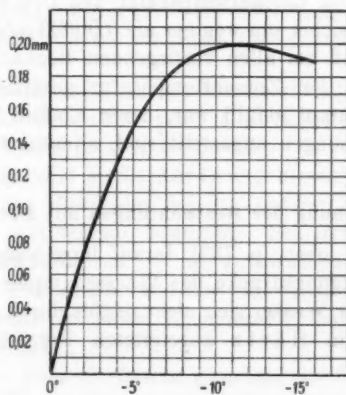


Fig. 4. $p_{\text{Wasser}} - p_{\text{Eis}}$.

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 690—695. 1899.

Dagegen findet eine andere von Thiesen¹⁾ abgeleitete Beziehung volle Bestätigung. Thiesen weist darauf hin, daß der Unterschied der Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Wasser und über Eis ein Maximum haben müsse, weil er sowohl bei 0° als auch bei sehr tiefer Temperatur verschwinde. Er berechnet die Lage dieses Maximums, ausgehend von der Clapeyronschen Gleichung, zu $-11,7^{\circ}$. Die in Fig. 4 dargestellte Kurve gibt nach den vorliegenden Beobachtungen die Differenz der Sättigungsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurve lehrt, daß das angezeigte Maximum wirklich bei der berechneten Temperatur liegt.

Charlottenburg, 6. Mai 1909.

1) M. Thiesen, l. c.

(Eingegangen 15. Mai 1909.)

**6. Oberflächenspannung,
Krümmung und Dicke einer Kapillarschicht;
von G. Bakker.**

Da die Kapillarkräfte nur auf unmeßbar kleine Abstände wirken, so soll *praktisch* das Potential der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln in einem Punkte im Innern der Flüssigkeit nur abhängen von der Materie innerhalb einer Wirkungssphäre, deren Zentrum der betrachtete Punkt ist. Wir wollen annehmen, daß diese praktische Wirkungssphäre groß ist im Verhältnis zu den Diametern der Molekeln. In diesem Falle ist also das Potential der Attraktionskräfte in einem Punkt eines homogenen Teiles der Flüssigkeit der Dichte in dem betrachteten Punkte proportional. Wird nun weiter die betrachtete Flüssigkeit nach Laplacescher Weise ersetzt durch ein stetig ausgebreitetes Agens und will man die obige Bedingung befriedigen, so ist für die Potentialfunktion der Kräfte zwischen den *Elementen des betrachteten Agens* die Funktion

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

angewiesen. Die Koeffizienten f und λ sind für eine bestimmte Temperatur Konstanten; λ ist eine Strecke.¹⁾

Zerteilen wir den ganzen Raum durch drei Systeme orthogonaler Flächen in Zellen, so schneiden diese Flächen einander nach dem Satz von Dupin bekanntlich in Krümmungslinien. Nennen wir die Differentialen der Bogen dieser Krümmungslinien, welche in einem Punkte zusammenstoßen, du , dv und $d\pi$, und sind $1/R_1$ und $1/R_2$ bzw. die Krümmungen der Bogen du

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**. p. 485. u. 486. 1900; Ann. d. Phys. **23**. p. 533—535. 1907.

und dv , so hat man für das Potential V der Attraktionskräfte des betrachteten Agens:

$$(1) \quad \lambda^2 \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} + \lambda^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \frac{\partial V}{\partial n} = V + 4\pi f \lambda^2 \rho, ^1)$$

wo ρ die Dichte in dem betrachteten Punkt darstellt.

Für eine *homogene* Phase wird:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial n^2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial V}{\partial n} = 0.$$

Deshalb ändert sich die Differentialgleichung für solch eine *homogene* Phase in:

$$V + 4\pi f \lambda^2 \rho = 0.$$

Ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes $a\rho^2$ für die Kohäsion, so ist nach Gauss und van der Waals:

$$V = -2a\rho.$$

Deshalb:

$$2\pi f \lambda^2 = a.$$

Für die gekrümmte Kapillarschicht eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchen wird also die Gleichung (1):

$$(2) \quad \lambda^2 \frac{d^3 V}{dh^3} + \frac{2\lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} = V + 2a\rho,$$

wo dh das Differential einer Strecke senkrecht auf die Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht darstellt.

Das kugelförmige Flüssigkeitströpfchen denken wir uns nur durch reinen Dampf umgeben. Das Differential dh ist also positiv in der Richtung

Flüssigkeit \longrightarrow Dampf.

Wir machen nun die Voraussetzung, daß die Intensität der Kohäsionskraft der ganzen Kapillarschicht hindurch in den Sinn Dampf \longrightarrow Flüssigkeit gerichtet ist und daß also der Gradient dV/dh immer positiv ist.²⁾

Betrachten wir weiter ein Differentialsälchen senkrecht zu der Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht des

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 539. 1907.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 478. 1905.

Tröpfchens, so müssen die thermischen Drucke auf ihre Endflächen im Gleichgewicht sein mit den Laplaceschen Volumkräften der Kohäsion und das gibt für das Differentialsäulchen die Bedingung:

$$(3) \quad d\theta = -\varrho dV,$$

wo θ den thermischen Druck darstellt.

Denken wir uns weiter eine homogene Phase, welche (bei der betrachteten Temperatur) dieselbe Dichte hat wie im betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so wird die Kohäsion durch den Laplaceschen Ausdruck $a\varrho^2$ dargestellt und man hat:

$$(4)^1 \quad p = \theta - a\varrho^2,$$

Durch Substitution in (3) erhalten wir:

$$-dV = v dp + 2a d\varrho,$$

oder nach Integration:

$$V + \int v dp = -2a\varrho + \text{Konstante.}$$

Betrachten wir also mit James Thomson und van der Waals die zwei Kurven, welche bzw. die Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen der stabilen Phasen einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur und die Beziehung zwischen denselben Größen bei derselben Temperatur für die dampfförmigen Phasen darstellen als Teile einer einzigen Kurve, so ist $\int v dp$ das thermodynamische Potential für einen Punkt der theoretischen Isotherme. Wenn diese Größe also durch μ dargestellt wird, so erhalten wir:

$$(5) \quad V + 2a\varrho = \mu_n - \mu,$$

wo μ_n der Wert von μ ist für die flüssige Phase.

Durch Substitution dieses Ausdruckes für $V + 2a\varrho$ in (2):

$$(6) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} + \frac{2\lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} = \mu_n - \mu.$$

In der Fig. 1 sind A_s , B_s und C_s drei Punkte der Isotherme, wofür die thermodynamischen Potentiale denselben Wert

1) Ohne diese Betrachtung kann man auch einfach p , sonder mehr als die Differenz $\theta - a\varrho^2$ betrachten.

haben.¹⁾ Die Punkte A_6 und C_6 korrespondieren mit den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf), welche die Kapillar-

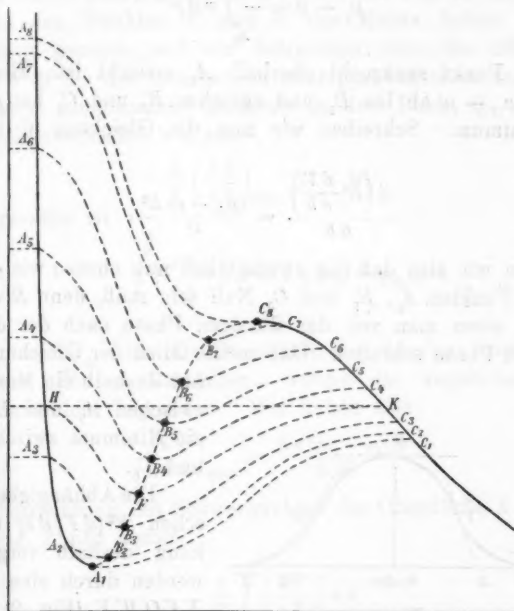


Fig. 1.

schicht berühren, während B_6 korrespondiert mit einem Punkt im Innern der kugelschäl förmigen Kapillarschicht. Wenn man

1) Die Bedeutung der Kurven, wie $A_1 B_1 C_1$, $A_2 B_2 C_2$ usw. ist folgende:

Jedes Punktepaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat (wie A_1 und C_1 , A_2 und C_2 usw.), entspricht oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktepaares eindeutig bestimmt ist. Ebenso entspricht jedes Punktepaar unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des

also anfängt bei A_5 , um über B_5 nach C_5 zu schreiten, so wächst anfangs die Differenz

$$\mu_f - \mu = - \int_{A_5} v dp$$

bis der Punkt senkrecht oberhalb A_1 erreicht ist. Hiernach nimmt $\mu_f - \mu$ ab bis B_5 und zwischen B_5 und C_5 hat $\mu_f - \mu$ ein Minimum. Schreiben wir nun die Gleichung (6) in der Form:

$$(6a) \quad \frac{d \left(R^2 \frac{dV}{dh} \right)}{dh} = \frac{(\mu_f - \mu) R^2}{\lambda^2},$$

so sehen wir also daß das zweite Glied nun ebenso wie $\mu_f - \mu$ in den Punkten A_5 , B_5 und C_5 Null sein muß, denn R wächst immer, wenn man von der flüssigen Phase nach der dampförmigen Phase schreitet. Das rechte Glied der Gleichung (6a)

hat deshalb ein Maximum zwischen A_5 und B_5 und ein Minimum zwischen B_5 und C_5 .

Die Abhängigkeit zwischen $R^2(dV/dh)$ und h kann deshalb vorgestellt werden durch eine Kurve $XVQWY$ (Fig. 2). Ist der Radius des Tröpfchens

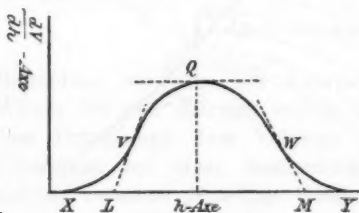


Fig. 2.

groß bzw. der Dicke der kugelschalförmigen Kapillarschicht, so ändert sich R relativ wenig und daraus folgt, daß auch dV/dh als Funktion von h durch eine Kurve, wie die in Fig. 2

Punktepaars (wie A_5 und C_5 , A_2 und C_2 usw.) eindeutig bestimmt. Konstruiert man nun für jede kugelschalförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle das kugelförmige Flüssigkeitströpfchen, und im zweiten Falle die kugelförmige Dampfblase umhüllt, die Kurve, welche den Mittelwert

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

der Maximal- und Minimaldrucke für irgend einen Punkt dieser kugelschalförmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte darstellt, so bilden die Minima dieser Kurven gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

dargestellt werden kann. Es ist die denkbar einfachste Kurve und wir wollen uns immer die Abhängigkeit zwischen dV/dh und h durch eine Kurve, wie $XVQWY$ der Fig. 2, vorstellen.¹⁾

In den Punkten V und W der Kurve haben wir die Tangente gezogen und wir betrachten nun die Oberfläche $LVQWM$ als die Summe von zwei parabolischen Segmenten mit einer gemeinsamen Tangente in dem Punkt Q . Für die Oberfläche erhalten wir also:

$$\frac{2}{3} \left(\frac{dV}{dh} \right)_{\max.} \times LM.$$

Andererseits ist

$$(7) \quad \int_1^2 \left(\frac{dV}{dh} \right) dh = 2a(\varrho_n - \varrho_{af}),$$

wo ϱ_n und ϱ_{af} bzw. die Densitäten der flüssigen und dampfförmigen Phasen darstellen, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen. Wir haben also:

$$(8) \quad \left(\frac{dV}{dh} \right)_{\max.} = \frac{3a(\varrho_n - \varrho_{af})}{LM}.$$

Die Betrachtung des Schwerpunktes der Oberfläche $LVQWM$ der Fig. 2 gibt weiter:

$$(9) \quad \frac{2}{5} \left(\frac{dV}{dh} \right)_{\max.} = \frac{\frac{1}{2} \int_1^2 \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 dh}{\int_1^2 \frac{dV}{dh} dh} = \frac{\pi f H}{a(\varrho_n - \varrho_{af})},$$

wo H die Oberflächenspannung bedeutet.

Die Elimination von $(dV/dh)_{\max.}$ zwischen (8) und (9) liefert also:

$$(10) \quad LM = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^3(\varrho_n - \varrho_{af})^2}{H}.$$

Die „Dicke“ der Kapillarschicht ist von der Ordnung LM und

1) Es ist in der Tat nicht schwer zu zeigen, daß selbst im Falle, wo das Tröpfchen fast ihre Minimumgröße hat, diese Betrachtung noch immer zutrifft.

ein wenig größer als LM . Wir setzen für die „Dicke“ der Kapillarschicht:

$$(10a) \quad \zeta = \frac{32}{25\pi f} \frac{a^2 (\varrho_N - \varrho_d)^2}{H}.$$

Durch Elimination von $\varrho_N - \varrho_d$ zwischen (10a) und (9) findet man:

$$(11) \quad \left(\frac{dV}{dh} \right)_{\max.}^2 = \frac{8\pi f H}{\zeta}.$$

Weiter ist für jeden Punkt der Kapillarschicht die Differenz $p_N - p_T$ zwischen dem Druck bzw. senkrecht und parallel der Oberfläche oder die Abweichung von dem Gesetz von Pascal:

$$\frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2.$$

In dem Punkt, wo diese Abweichung einen Maximumwert hat, ist deshalb:

$$p_N - p_T = \frac{2H}{\zeta}.$$

Sind andererseits \bar{p}_N und \bar{p}_T die Mittelwerte von p_N und p_T , so ist:

$$\zeta = \frac{H}{\bar{p}_N - \bar{p}_T}.$$

Deshalb:

$$(12) \quad p_N - p_T = 2(\bar{p}_N - \bar{p}_T).$$

(max.)

Die Maximalabweichung von dem Gesetz von Pascal für irgend einen Punkt der Kapillarschicht ist also ungefähr doppelt so groß als die Differenz zwischen dem *Mittelwert* der hydrostatischen Drucke bzw. senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht.

Die Gleichung von Kelvin gibt für den Radius eines Flüssigkeitströpfchens:

$$(13) \quad R = \frac{2H}{p_N - p_d}.$$

Durch Elimination von H zwischen (10a) und (13) deshalb:

$$(14) \quad R = \frac{64 a^2}{25 \pi f} \frac{(\varrho_N - \varrho_d)^2}{(p_N - p_d) \zeta}.$$

1) Vgl. G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 550. 1904.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 619. 1904.

3) G. Bakker, l. c. p. 612.

oder

$$(14a) \quad R = \frac{128 \lambda^2}{25 \zeta} \frac{a(q_n - q_{df})^2}{p_n - p_{df}}.$$

Wenn wir bedenken, daß ζ keine bestimmte Größe ist wie z. B. eine Wellenlänge des Lichtes sondern nur eine Strecke, welche die „Dicke“ einer Kapillarschicht repräsentieren soll, so können wir $\frac{128}{25}$ durch 5 ersetzen und erhalten:

$$(14b) \quad R = \frac{5 \lambda^2}{\zeta} \frac{a(q_n - q_{df})^2}{p_n - p_{df}}.$$

Nun ist, wenn wir für die homogene Phase die van der Waalssche Gleichung adoptieren:

$$p_n = \frac{RTq_n}{1 - bq_n} - aq_n^2 \quad \text{und} \quad p_{df} = \frac{RTq_{df}}{1 - bq_{df}} - aq_{df}^2.$$

Durch Substitution in der Gleichung (14b) also:

$$(15) \quad R = \frac{5 \lambda^2}{\zeta} \frac{a(q_n - q_{df}) \{1 - b(q_n + q_{df}) + b^2 q_n q_{df}\}}{RT - a(q_n + q_{df}) \{1 - b(q_n + q_{df}) + b^2 q_n q_{df}\}}.$$

Durch diese Formel ist also der Radius eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchens bei einer bestimmten Temperatur ausgedrückt durch die Densität der Flüssigkeit im Innern des Tröpfchens und die Densität des Dampfes, welcher das Tröpfchen umhüllt. ζ ist die „Dicke“ der Kapillarschicht und λ die Konstante der benutzten Potentialfunktion für die Kohäsionskräfte:

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}.$$

Die Densität der Flüssigkeit und die des Dampfes sind nicht unabhängig voneinander, sondern verbunden durch die Gleichung:

$$\mu_n = \mu_{df}.$$

In der Nähe des Schmelzpunktes können wir q_{df} vernachlässigen und schreiben:

$$(16) \quad R = \frac{5 \lambda^2}{\zeta} \frac{a q_n \{1 - b q_n\}}{RT - a q_n \{1 - b q_n\}},$$

oder durch die Substitution von $a = 3 p_n v_n^2$

$$R = \frac{8}{3} \frac{v_n p_n}{T_n} \quad \text{und} \quad b = \frac{v_n}{3},$$

und wenn wir

$$\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_n} = \omega_1 \quad \text{und} \quad \frac{T}{T_n} = \vartheta$$

setzen:

$$(16a) \quad R = \frac{15 \lambda^3}{\zeta} \frac{\omega_1 (3 - \omega_1)}{8 \vartheta - 3 \omega_1 (3 - \omega_1)}.$$

Wenn wir $\varrho_{df}/\varrho_n = \omega_2$ darstellen, so geht auf ähnliche Weise die Gleichung (15) über in:

$$(15a) \quad R = \frac{5 \lambda^3}{\zeta} \frac{(\omega_1 - \omega_2) \{9 - 3(\omega_1 + \omega_2) + \omega_1 \omega_2\}}{8 \vartheta - (\omega_1 + \omega_2) \{9 - 3(\omega_1 + \omega_2) + \omega_1 \omega_2\}}.$$

Um den Minimumwert für R zu berechnen, muß man für die Punkte A_3 und C_3 der Fig. 1 ϱ_{fl} und ϱ_{df} kennen. Das ist im allgemeinen nicht leicht. Es wird daher genügen, die Berechnung durchzuführen für die Temperatur $T = {}^{27/32} T_n$. Für diese Temperatur tangiert die Isotherme die Volumachse und ist die Abszisse des Berührungspunktes: $2b$.¹⁾ Die absolute Temperatur kann durch $T = a/4bR$ ausgedrückt werden und die Abszisse des Punktes C_3 (Fig. 1) wird gegeben durch die Gleichung:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}.$$

Durch Substitution von $RT = a/4b$:

$$(v-2b)(v^2-6bv+4b^2)=0.$$

Für die Temperatur $T = {}^{27/32} T_n$ muß man sich in der Fig. 1 vorstellen, daß die Isotherme in dem Punkte A_1 die Volumachse tangiert. Die Abszisse von A_1 ist deshalb $v=2b$, während die Abszisse von C_3 gegeben wird durch die Wurzeln der Gleichung:

$$v^2 - 6bv + 4b^2 = 0.$$

Das gibt in unserem Falle:

$$v = b(3 + \sqrt{5}) = \frac{3 + \sqrt{5}}{3} v_n$$

oder:

$$\varrho_{df} = \frac{3}{3 + \sqrt{5}} \varrho_n.$$

Um die Dichte zu berechnen, welche korrespondiert mit dem

1) J. D. van der Waals, Kontinuität usw. II. Aufl. p. 98. 1899.

Punkte A_3 , müssen wir ϱ_{fl} auflösen aus der Gleichung $\mu_{fl} = \mu_{df}$.
Das gibt durch Substitution des Ausdruckes für ϱ_{df} :

$$\log(2 + \sqrt{5}) - \frac{3 + \sqrt{5}}{2 + \sqrt{5}} + \frac{8}{3 + \sqrt{5}} = 0,919 = \log \frac{1 - b \varrho_{fl}}{b \varrho_{fl}} - \frac{1}{1 - b \varrho_{fl}} + 8 b \varrho_{fl},$$

oder, wenn wir setzen $b \varrho_{fl} = x$:

$$\log \frac{1-x}{x} - \frac{1}{1-x} + 8x - 0,919 = 0.$$

Für $x = 0,7, 0,74, 0,75$ und $0,8$ wird das linke Glied bzw. $0,551, 0,105, -0,017$ und $-0,917$. Wir nehmen deshalb: $x = 0,75$ und also:

$$\varrho_{fl} = 2,25 \varrho_n.$$

Die Werte von ω_1 bzw. ω_2 in der Formel (15a) sind also:

$$\omega_1 = \frac{3}{3 + \sqrt{5}} \quad \text{und} \quad \omega_2 = 2,25.$$

Die Substitution dieser Werte und $\vartheta = 27/32$ gibt:

$$(17) \quad R = \frac{23,5 \lambda^3}{\zeta}.$$

Auf ähnliche Weise als oben für ein Flüssigkeitströpfchen gefunden ist, finden wir für den Radius einer kugelförmigen Dampfblase:

$$(18) \quad R = \frac{5 \lambda^3}{\zeta} \frac{\alpha (\varrho_{df} - \varrho_{fl}) \{1 - b (\varrho_{fl} + \varrho_{df}) + b^2 \varrho_{fl} \varrho_{df}\}}{R T - \alpha (\varrho_{fl} + \varrho_{df}) \{1 - b (\varrho_{fl} + \varrho_{df}) + b^2 \varrho_{fl} \varrho_{df}\}}.$$

Wir berechnen nun wieder bei der Temperatur $27/32 T_n$ den Minimumwert für R . Nun ist hier $v_{fl} = 2b$ oder $\varrho_{fl} = 3/2 \varrho_n$ und die Gleichung $\mu_{fl} = \mu_{df}$ geht über in:

$$\log \frac{1-x}{x} - \frac{1}{1-x} + 8x - 2 = 0,$$

wenn

$$b \varrho_{df} = x.$$

Für x bzw. $0,07$ und $0,08$ wird das linke Glied $+0,087$ und $-0,005$. Wir nehmen also $x = 0,08$ oder $\varrho_{df} = 0,24 \varrho_n$. Durch Substitution von $\varrho_{fl} = 1,5 \varrho_n$ und $\varrho_{df} = 0,24 \varrho_n$ in der Gleichung (18) finden wir:

$$(19) \quad R = \frac{57,5 \lambda^3}{\zeta}.$$

In dieser Formel ist ζ die Dicke der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche die *Dampfblase* umhüllt. Auf derselben Weise war ζ in Formel (17) die Dicke der Kapillarschicht, welche das *Flüssigkeitströpfchen* umhüllt, wenn es ihr Minimumvolumen hat. Diese beiden Werte für ζ brauchen aber nicht gleich zu sein. Daß sie wenigstens von derselben Größenordnung sind, geht aus folgendem hervor. Der hydrostatische Druck soll hierbei durch andere Buchstaben angegeben werden wie früher. In meinen vorhergehenden Aufsätzen in dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich n. l. die hydrostatischen Drucke bzw. in einer Richtung senkrecht auf der Oberfläche der Schicht und parallel der Schicht durch p_1 und p_2 angegeben. Den Druck p_1 wollen wir nun durch p_N und den Druck p_2 durch p_T ersetzen (vgl. oben).

Für die Kohäsionen bzw. senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht und parallel der Oberfläche fand ich die Ausdrücke²⁾:

$$(20) \quad S_N = \frac{1}{8\pi f} \left\{ \frac{V^2}{\lambda^2} - \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 \right\} = \frac{V^2}{4a} - \frac{\lambda^2}{4a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2,$$

und

$$S_T = \frac{1}{8\pi f} \left\{ \frac{V^2}{\lambda^2} + \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 \right\} = \frac{V^2}{4a} + \frac{\lambda^2}{4a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Den hydrostatischen Druck betrachte ich wieder wie früher mit Young³⁾ als die Differenz zwischen dem thermischen Druck θ und der Kohäsion S , während wir mit Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals den thermischen Druck als *unabhängig von der Richtung* betrachten und *identifizieren mit dem Druck der homogenen Phase*; d. h.: adoptieren wir z. B. die van der Waalssche Zustandsgleichung für die homogene Phase, so wird der thermische Druck für einen Punkt der Kapillarschicht, wo die Densität ϱ ist:

$$\theta = \frac{RT\varrho}{1 - b\varrho}.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 28. p. 711. 1899 und Ann. d. Phys. 14. p. 612. 1904.

2) G. Bakker, Ord. Versamml. d. naturph. Abt. d. Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam. Nov. 1899. Vgl. Ann. d. Phys. 20. p. 42. 1906.

3) Th. Young, „On the cohesion of Fluids“, Phil. Trans. 1805.

Für den hydrostatischen Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht erhalten wir deshalb:

$$(21) \quad p_N = \theta - \frac{V^2}{4a} + \frac{\lambda^2}{4a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2;$$

oder:

$$dh = \frac{\lambda dV}{2a \sqrt{p_N - \theta + \frac{V^2}{4a}}}.$$

Für die Dicke der Kapillarschicht erhalten wir also:

$$(22) \quad \zeta = \frac{\lambda}{2a} \int_1^2 \frac{dV}{\sqrt{p_N - \theta + \frac{V^2}{4a}}}.$$

Die Grenzen von V sind: $-2a\varrho_n$ und $-2a\varrho_{af}$. Für das Flüssigkeitströpfchen minimaler Größe korrespondieren zu diesen Dichten die Punkte A_8 und C_8 , während es für die Dampfblase minimaler Größe die Punkte A_1 und C_1 sind. Hierauf zu zeigen genügt schon, um zu schließen, daß bei einer bestimmten Temperatur ζ immer eine Größe von derselben Ordnung ist. Wir können das auch zeigen ohne Hilfe der Formel (22). Die Dicke der Kapillarschicht ist n. l. eine Funktion des Radius der Attraktionssphäre und diese letzte praktische Größe hängt nur ab von λ . Da nun λ für eine bestimmte Temperatur eine Konstante ist, so ist die Dicke der Kapillarschicht nur eine Funktion der Krümmung. Selbstverständlich kann aber die Krümmung nur wenig Einfluß haben. In jedem Fall kann sie nicht die Größenordnung der Dicke der Kapillarschicht ändern. Wir erhalten also für die Radien des Flüssigkeitströpfchens bzw. der Dampfblase minimaler Größe Werte von derselben Größenordnung wie in einem vorhergehenden Aufsatz.¹⁾ Können wir die beiden Werte von ζ gleichsetzen und nennen wir die betrachteten Radien R_n und R_{af} , so erhalten wir:

$$\frac{R_{af}}{R_n} = \frac{57,5}{23,5} = 2,4.$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 26. p. 53. 1908.

Stellt H_{fl} die Oberflächenspannung dar, welche besteht in der kugelschalförmigen Kapillarschicht, die ein Flüssigkeitströpfchen minimaler Größe begrenzt, und bedeutet ebenso H_{df} die Oberflächenspannung in der kugelschalförmigen Kapillarschicht einer Dampfblase, welche ihre minimale Größe hat, so findet man bei derselben Voraussetzung mit Hilfe von Gleichung (10a):

$$\frac{H_{df}}{H_{fl}} = \frac{(\varrho_{fl} - \varrho_{df})^3 \text{ Dampfblase}}{(\varrho_{fl} - \varrho_{df})^3 \text{ Flüssigkeitströpfchen}} = \frac{1,677^3}{1,26^3} = 1,77.$$

Bei der absoluten Temperatur $T = 27/_{32} T_n$ finden wir also sowohl für die betrachteten Radien wie für die zugehörigen Oberflächenspannungen Werte von derselben Größenordnung.

Zusammenfassung.

1. Der Radius eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchens kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$R = \frac{5 \lambda^3}{\zeta} \frac{a (\varrho_{fl} - \varrho_{df})^3}{p_{fl} - p_{df}}.$$

a bedeutet die Konstante der Laplaceschen Formel für den Molekulardruck. λ ist die Konstante der benutzten Potentialfunktion $-f(e^{-r/\lambda}/r)$, ζ ist die Dicke der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche das Tröpfchen begrenzt, ϱ_{fl} und ϱ_{df} sind bzw. die Dichten der Flüssigkeit im Innern des Tröpfchens und des Dampfes, welcher das Tröpfchen umhüllt, während p_{fl} und p_{df} bzw. die Drucke innerhalb und außerhalb des Tröpfchens bedeuten. Für eine ebene Kapillarschicht ist $p_{fl} = p_{df}$ oder $R = \infty$.

2. Für eine Dampfblase hat man nur in die obige Formel p_{fl} und p_{df} umzuwechseln, um einen Ausdruck für deren Radius zu erhalten.

3. Wenn wir die Dicke einer Kapillarschicht betrachten können als eine Funktion des Radius der Wirkungssphäre, so ist bei einer Temperatur $27/_{32} T_n$: $R_{df}/R_{fl} = 2,4$, wenn R_{fl} der Radius des Flüssigkeitströpfchens minimaler Größe und R_{df} der Radius der Dampfblase minimaler Größe bei dieser Temperatur darstellt. Für die bezüglichen Oberflächenspannungen hat man:

$$\frac{H_{df}}{H_{fl}} = 1,77.$$

(Eingegangen 10. Mai 1909.)

7. Die Edelgase und die Zustandsgleichung; von G. Rudorf.

I. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände.

In einer Reihe Abhandlungen hat Happel die Zustandsgleichung und das Gesetz der korrespondierenden Zustände an Argon, Krypton und Xenon geprüft. In der ersten Abhandlung¹⁾ wird die von van der Waals gegebene empirische Beziehung zwischen dem Dampfdruck p bei der Temperatur T , dem kritischen Druck p_{κ} und der kritischen Temperatur T_{κ} untersucht. Die Beziehung lautet

$$(I) \quad \log \frac{p_{\kappa}}{p} = f \left(\frac{T_{\kappa}}{T} - 1 \right).$$

An den Messungen von Ramsay und Travers²⁾ konnte Happel zeigen, daß die drei genannten Gase miteinander, jedoch nicht mit anderen Normaldämpfen, wie z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw., korrespondieren. Diese Tatsache kommt dadurch zum Ausdruck, daß die f -Werte für die Edelgase unter sich gut übereinstimmen, aber bedeutend kleiner als die für Benzol usw. sind. So fand Happel im Mittel für

Argon $f = 2,25$, Krypton $f = 2,39$ und Xenon $f = 2,38$, während für Benzol usw. die f -Werte zwischen 2,8 und 3,0 liegen.

Aus der Gleichung (I) folgt, daß man, bei bekanntem f , aus zwei Bestimmungen des Dampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen T_{κ} und p_{κ} sollte berechnen können. Seien p_1 und p_2 die Dampfdrucke bei den Temperaturen T_1 und T_2 , so hat man die Beziehung

$$(II) \quad \log p_1 - \log p_2 = f \left[\frac{T_{\kappa}}{T_2} - \frac{T_{\kappa}}{T_1} \right],$$

1) H. Happel, Ann. d. Phys. 13. p. 340. 1904.

2) W. Ramsay u. M. W. Travers, Phil. Trans. 197. p. 47. 1901.

woraus T_{∞} berechnet werden kann. Durch Einsetzen von T in (I) folgt dann der Wert von p_{∞} . Ich habe die Brauchbarkeit von (II) an Krypton geprüft. Für $p_1 = 400$ mm ist $T_1 = 113,84^{\circ}$ und für $p_2 = 300$ mm ist $T_2 = 110,43^{\circ}$. Die kritische Temperatur ist $T_{\infty} = 210,5^{\circ}$ und der kritische Druck 41240 mm. Aus p_1 , p_{∞} , T_1 und T_{∞} erhält man $f = 2,3712$ und aus p_2 , p_{∞} , T_2 , T_{∞} $f = 2,3596$ — im Mittel $f = 2,3654$. Setzt man diesen Wert in (II) ein, so berechnet sich T_{∞} zu $194,73^{\circ}$, statt $210,5^{\circ}$, also ca. 8 Proz. zu klein. Nun haben Ramsay und Travers noch zwei Messungen an festem Krypton mitgeteilt, und zwar für

$$p_1 = 17,4 \text{ mm}, \quad T_1 = 88,6^{\circ}$$

$$\text{und für} \quad p_2 = 9,0 \text{ mm}, \quad T_2 = 84,2^{\circ}.$$

Auch hierfür habe ich f aus (I) berechnet. Es ist für p_1 $f = 2,453$ und für p_2 $f = 2,441$ — im Mittel $f = 2,447$. Diese f -Werte stimmen gut miteinander überein, sind auch von dem Wert für den flüssigen Zustand wenig verschieden. Aus Gleichung (II) berechnet sich wieder T_{∞} zu $198,8^{\circ}$, was auch zu klein, aber angenähert richtig ist. Hieraus geht hervor, daß die Gleichung (II) auf den festen Zustand angewendet die kritische Temperatur ziemlich richtig wiedergibt.

Es liegen auch Messungen an festem Argon vor. Für

$$p_1 = 300 \text{ mm} \text{ ist } T_1 = 78,94^{\circ}$$

$$\text{und für} \quad p_2 = 400 \text{ mm} \text{ ist } T_2 = 81,31^{\circ}.$$

Setzt man $p_{\infty} = 40200$ mm und $T_{\infty} = 155,6^{\circ}$, so folgt aus p_1 $f = 2,191$ und aus p_2 $f = 2,191$ — im Mittel 2,191. Aus Gleichung (II) berechnet sich dann $T_{\infty} = 154,6^{\circ}$, was mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt. Es ist demnach vielleicht nicht unberechtigt, Gleichung (II) auf festes Neon anzuwenden, da hierfür auch zwei Messungen von Travers und Jaquerod¹⁾ vorliegen. Sie fanden für

$$p_1 = 12,8 \text{ mm}, \quad T_1 = 20,4^{\circ}$$

$$\text{und für} \quad p_2 = 2,4 \text{ mm}, \quad T_2 = 15,65^{\circ}.$$

1) M. W. Travers u. A. Jaquerod, Zeitschr. f. physik. Chem. 45. p. 455. 1903.

Es fragt sich aber, welchen Wert wir für f annehmen sollen. Nach dem obigen zu urteilen, scheint f mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen und so wollen wir probeweise für f den Wert 2,0 einsetzen. Es folgt dann aus Gleichung (II)

$$\log 12,8 - \log 2,4 = 2 \left[\frac{T_{\infty}}{15,65} - \frac{T_{\infty}}{20,4} \right] = T_{\infty} \cdot \frac{2 \times 4,75}{15,65 \times 20,4},$$

woraus

$$1,1072 - 0,3802 = T_{\infty} \cdot \frac{9,5}{15,65 \times 20,4}$$

und

$$T_{\infty} = \frac{0,7270 \times 15,65 \times 20,4}{9,5} = 24,43^{\circ}.$$

Dieser Wert ist nun offenbar unhaltbar, da bei $20,4^{\circ}$ p erst 12,8 mm beträgt. Sind demnach die experimentellen Werte richtig, so muß f für Neon einen ganz anderen Wert als für die anderen Edelgase haben. Bevor jedoch weitere Dampfdruckbestimmungen vorliegen, läßt sich hierüber kein definitives Urteil fällen. Ramsay und Travers geben an, daß die kritische Temperatur unterhalb 68° liegen muß, da bei dieser Temperatur und 100 Atm. Druck Neon nicht verflüssigt werden konnte.

Bei der Bestimmung des Dampfdruckes des Argons haben Ramsay und Travers ein Bad von flüssigem Stickstoff, dessen Temperatur dann allmählich durch Zusatz von flüssiger Luft erhöht wurde, benutzt. Es wurde hierbei ein Temperaturgebiet von $77,3$ — $87,8^{\circ}$ erzielt und innerhalb dieses Gebietes haben die genannten Forscher 14 Dampfdruckmessungen ausgeführt. Da nun der Schmelzpunkt des Argons bei $85,1^{\circ}$ liegt, so müssen die unterhalb dieser Temperatur ausgeführten Messungen sich auf festes Argon bezogen haben. Zeichnet man die ganze Serie zwischen $77,3^{\circ}$ und $87,8^{\circ}$ in ein Kurvensystem ein, so findet man keine merkbare Richtungsänderung beim Schmelzpunkt. Es erscheint somit berechtigt, die Ramsay-Youngsche Regel auch auf festes Argon anzuwenden. Um dies zu prüfen, habe ich Argon mit Chlorbenzol verglichen. Die von Young für diesen Stoff bestimmten Dampfdrucke befinden sich in den Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., p. 143, und ich habe durch Aufzeichnen dieser Werte die zu einem bestimmten Druck gehörige Temperatur ermittelt. Die

Ramsay-Youngsche Regel läßt sich ausdrücken durch die Gleichung

$$(III) \quad \frac{T_a}{T_b} = \frac{T_a'}{T_b'} - c(T_a - T_a').$$

T_a und T_b bzw. T_a' und T_b' sind hierbei Temperaturen, bei denen die zwei zu vergleichenden Substanzen denselben Dampfdruck besitzen.

Folgende Tabelle enthält die zur Prüfung der Gleichung (III) nötigen Zahlen.

p	T_{Argon}	$T_{\text{Chlorbenzol}}$
300 mm	78,94°	373,8°
700 „	86,38	402
760 „	86,9	405

Aus den p -Werten für $p = 760$ und $p = 700$ mm habe ich zuerst c berechnet.

Wir haben

$$\frac{86,38}{402} = \frac{86,9}{405} - c[86,38 - 86,9],$$

woraus $c = 0,000392$.

Mit diesem c -Wert habe ich dann aus dem T -Wert bei 300 mm den Siedepunkt des Argons zurück berechnet. Dieser folgt aus der Beziehung

$$\frac{78,94}{373,8} = \frac{T_s}{405} - 0,000392[78,94 - T_s].$$

Es ergibt sich dann $T_s = 87,06^\circ$ statt $86,9^\circ$.

Dasselbe Verfahren habe ich auch auf Krypton angewendet. Folgende Tabelle gibt die nötigen Zahlen wieder.

p	T_{Krypton}	$T_{\text{Chlorbenzol}}$
9,0 mm	84,2°	323°
17,4 „	88,6	336
300 „	110,43	373,8
400 „	113,84	383

Aus den Werten für $p = 300$ und $p = 400$ mm berechnet sich c zu $-0,000518$. Mit diesem c -Wert berechnet sich der

Siedepunkt aus dem T -Wert bei 9,0 mm zu $111,3^\circ$ und aus dem T -Wert bei 17,4 mm zu $112,7^\circ$, während der experimentell beobachtete Wert $121,33^\circ$ beträgt.

Da ich nun das Verfahren auf Neon anwenden wollte, so habe ich noch aus den Werten für $p = 9,0$ und $p = 17,4$ mm c berechnet und dann daraus T_s . Gefunden wurde $c = -0,000841$ und $T_s = 103,9^\circ$, und wenn dieser Wert auch ca. 14 Proz. unter dem richtigen liegt, so dürfte es doch berechtigt sein, die Berechnung des Siedepunktes des Neons nach dieser Methode zu versuchen. Die nötigen Daten sind wie folgt:

p	T_{Neon}	$T_{\text{Chlorbenzol}}$
2,4 mm	15,65°	302°
12,8 „	20,4	330

Hieraus folgt $c = -0,002103$ und $T_s = 48,88$, ein Wert, welcher durchaus nicht unwahrscheinlich, auch wenn man ihm einen möglichen Fehler von ± 5 Proz. zuschreibt. Es dürfte demnach der Siedepunkt des Neons zwischen 47° und 51° liegen. Es soll jedoch sofort hervorgehoben werden, daß die Anwendung des Verfahrens bei Neon auf die Bestimmung der kritischen Temperatur f zu einem negativen, also unsinnigen Wert führt. Das hat jedoch bei dieser weiten Extrapolation aus nur zwei Werten für den Dampfdruck nichts zu sagen.

Betrachtet man das Verhältnis zwischen Siedetemperatur und kritischer Temperatur bei diesen Edelgasen, wie dies in untenstehender Tabelle wiedergegeben ist, so ist ersichtlich, daß Helium von den übrigen Gasen stark abweicht.

	T_s	T_k	$\frac{T_s}{T_k}$
Helium ¹⁾ . . .	ca. $4,5^\circ$	ca. $5,0^\circ$	0,9
Neon	$47-51^\circ$?	?
Argon	86,9	155,6	0,5385
Krypton . . .	121,33	210,5	0,5759
Xenon	183,9	287,75	0,5697

1) Nach H. Kamerlingh Onnes, Communications from the phys. Lab. Leiden, No. 103. 1908.

Jedenfalls ist auch bei Neon das Intervall zwischen Siedetemperatur und kritischer Temperatur verhältnismäßig viel geringer bzw. das Verhältnis T_s/T_n bedeutend größer als bei A, Kr und X. Auch in seinem kleinen Brechungsvermögen gleicht Neon eher dem Helium als den schwereren Gasen.

Kehren wir noch zu der Gleichung (I) zurück. Es wurde oben gesagt, daß man durch Einsetzen des Wertes von T_n in diese Gleichung den Wert von p_n sollte berechnen können. Immerhin kann man dem so erhaltenen p_n nur dann Vertrauen zumessen, wenn T_n sehr genau bekannt ist, denn ein kleiner Fehler in T_n macht kolossal viel aus, wie sich aus folgender Überlegung leicht ergibt. Wir haben aus (I)

$$\log p_n - \log p = f \left(\frac{T_n}{T} - 1 \right).$$

Nehmen wir an, daß der aus Gleichung (II) berechnete Wert von T_n sich zu T_n' ergeben hat, dann folgt

$$\log p_n' - \log p = f \left(\frac{T_n'}{T} - 1 \right).$$

Es fragt sich, wie sich dann p_n' von p_n unterscheidet. Eliminieren wir $\log p$, so folgt

$$\log \frac{p_n'}{p_n} = f \left(\frac{T_n - T_n'}{T} \right).$$

Wenden wir diese Formel auf Krypton an. Aus den T -Werten für $p = 300$ und $p = 400$ fanden wir $f = 2,3654$ und $T_n' = 194,73^\circ$ statt $T_n = 210,5^\circ$. Hätten wir nun p_n aus Gleichung (I) mittels des Wertes für $p = 400$ mm berechnet, so hätten wir erhalten

$$\begin{aligned} \log \frac{p_n'}{p_n} &= 2,3654 \left(\frac{210,5 - 194,73}{113,84} \right), \\ &= 0,3277, \end{aligned}$$

und daraus

$$\frac{p_n'}{p_n} = 2,126,$$

d. h. der so berechnete kritische Druck wäre ca. zweimal zu klein. Tatsächlich ergab sich p_n' zu 19188 mm statt 40200 mm. Es hätte demnach keinen Sinn gehabt, den kritischen Druck des Neons zu berechnen.

we
(IV)
an
und
Es
star
(V)
an
gefu
Zu
(VI)
und
gege
was
(VII)
gesc
zent
dies
Fol
Wer
=
=
p. 342

II. Die van der Waalssche Zustandsgleichung.

In seiner zweiten Abhandlung¹⁾ hat Happel die erweiterte Zustandsgleichung

$$(IV) \quad p = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v} \right)^3 + \dots \right) - \frac{a}{v^2}$$

an Argon, Krypton und Xenon geprüft und zwischen Theorie und Versuch eine befriedigende Übereinstimmung gefunden. Es ist nun interessant, die einfache van der Waalssche Zustandsgleichung

$$(V) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

an diesen Gasen zu prüfen, besonders da die von Happel gefundene Übereinstimmung durchaus keine vollkommene war. Zu diesem Zweck schreiben wir (V) um in

$$(VI) \quad pv = RT \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v}$$

und berechnen pv für die von Ramsay und Travers angegebenen Volumina. Zuerst müssen a und b ermittelt werden, was aus den Beziehungen

$$(VII) \quad b = \frac{RT_n}{8 p_n} \quad \text{und} \quad a = 27 b^2 p_n$$

geschieht.

Ramsay und Travers geben die Volumina in Kubikzentimetern pro g-Molekül und die Drucke in Metern an. Auf diese Einheiten bezogen hat die Gaskonstante R den Wert

$$R = \frac{0,76 \times 22412}{273,09} = 62,372.$$

Folgende Tabelle gibt die mittels Gleichung (VII) berechneten Werte von a und b wieder.

	T_n	p_n	b	a
A	155,6°	40,200	80,18	$9,886 \times 10^6$
Kr	210,5	41,240	39,79	$17,63 \times 10^6$
X	287,75	43,500	51,57	$31,24 \times 10^6$

¹⁾ H. Happel, Tübinger Habilitationsarbeit; Ann. d. Phys. 21. p. 342. 1906.

Mit diesen Werten sind dann die Beobachtungen von Ramsay und Travers nach (VI) berechnet und die so erhaltenen Zahlen mit den experimentellen verglichen worden. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und zwar ist jedesmal die vollständige Serie mitgeteilt worden, da man nur auf diese Weise einen Begriff von der Art, auf welche die berechneten Werte von den experimentell beobachteten abweichen, bekommen kann.

Argon $t = 11,2^\circ \text{C.}$

v	$p v_{\text{beob.}}$	$p v_{\text{ber.}}$	$\Delta = p v_{\text{beob.}} - p v_{\text{ber.}}$
774,6	17771	17173	598
740,5	17732	17144	588
705,9	17717	17119	598
672,3	17692	17100	592
637,7	17655	17060	595
602,4	17598	17019	579
568,4	17583	16990	593
532,9	17509	16934	575
497,0	17400	16891	509
463,2	17369	16836	533
428,0	17274	16810	464
403,1	17221	16618	603
357,9	17069	16608	461
324,4	17033	16492	541
289,3	16921	16383	538
255,3	16853	16237	616
219,7	16889	16050	839

Argon $t = 237,3^\circ \text{C. (2. Serie).}$

959,1	32460	31840	620
899,3	32370	31841	529
827,7	32267	31846	421
777,6	32233	31848	385
715,8	32142	31859	283
654,7	32001	31870	131
595,3	32103	31879	224
560,0	32069	31875	194
534,0	32067	31889	178
499,7	32222	31902	320
474,1	32170	31916	254
450,1	32203	31933	270

Krypton $t = 11,2^{\circ} \text{C.}$

v	$p v_{\text{beob.}}$	$p v_{\text{ber.}}$	$\Delta = p v_{\text{beob.}} - p v_{\text{ber.}}$
879,2	17166	16575	591
839,0	17120	16519	601
811,8	17092	16478	614
770,5	17000	16411	589
736,5	16965	16356	609
700,8	16851	16284	567
668,4	16841	16223	618
632,7	16728	16133	595
597,7	16629	16051	578
562,8	16523	15947	576
528,3	16416	15742	674
494,1	16302	15721	581
459,2	16157	15580	577
422,8	15934	15399	535
389,3	15895	15220	675
354,3	15364	15004	560
318,8	15280	14729	551
283,9	14990	14420	570
248,9	14633	14038	595
214,8	14264	13560	704
180,1	13924	12980	944

Krypton $t = 237,3^{\circ} \text{C.}$

824,8	31924	31302	622
765,3	31886	31287	601
704,5	31783	31238	545
644,0	31680	31202	478
583,7	31583	31149	434
523,3	31521	31080	441
462,5	31473	31017	456
402,4	31380	30948	822

Xenon $t = 11,2^{\circ} \text{C.}$

771,6	15042	14960	82
737,2	14913	14822	91
702,3	14776	14691	85
667,6	14609	14540	69
632,6	14456	14370	86
595,6	14217	14163	54

Xenon $t = 11,2^\circ \text{C.}$ (Fortsetzung).

v	$p \ v_{\text{ber.}}$	$p \ v_{\text{beob.}}$	$\Delta =$ $p \ v_{\text{beob.}} - p \ v_{\text{ber.}}$
560,5	14022	13955	67
525,5	13805	13714	91
490,0	13552	13443	109
452,2	13203	13110	93
417,0	12894	12736	158
378,2	12430	12268	162
339,4	11917	11704	213
300,1	11266	11000	266
234,3	9420	9410	10

Xenon $t = 237,3^\circ \text{C.}$

736,4	30114	29987	127
680,1	29965	29856	109
618,5	29714	29678	36
560,4	29656	29474	192
497,4	29313	29239	74
436,2	29223	28957	266
375,8	29288	28584	704

Argon $t = 237,3^\circ \text{C.}$ (1. Serie).

721,8	32060	31850	210
659,8	31949	31872	77
599,2	31940	31870	70
539,3	32001	31887	114
479,0	32150	31906	256
412,7	32174	31945	229

Um einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Berechnungen zu geben, sei hier bemerkt, daß sie sämtlich mit vierstelligen Logarithmen ausgeführt wurden, was wohl der Genauigkeit der Messungen selbst entsprechen dürfte. Zu den Resultaten ist wenig zu bemerken. Auffallend ist 1. daß Δ bei Argon und Krypton für $11,2^\circ \text{C.}$ fast konstant ist und für beide Gase angenähert denselben Wert besitzt, 2. der geringe Wert von Δ für Xenon bei $11,2^\circ \text{C.}$, 3. daß Δ im allgemeinen bei den höchsten Drucken am größten ist. Einen ausgesprochenen Gang in den Δ -Werten kann man im großen ganzen nicht herausholen.

Wir wollen nun die nach der van der Waalsschen Formel berechneten $p v$ -Werte mit den von Happel berechneten vergleichen. Zu diesem Zweck benutzen wir statt Δ die Werte von $100 \Delta / p v_{\text{beob.}} = D$, da Happel seine Berechnungen in anderen Einheiten (p in Dynen/cm² und v in ccm/g) ausgeführt hat. Die folgenden Tabellen enthalten sämtliche, von Happel mitgeteilte Berechnungen von $p v$.

Argon				
	$t = 11,2^\circ \text{C.}$		$t = 237,3^\circ \text{C. (1. Serie)}$	
v	774,6	219,7	721,8	412,7
D_{Rudorf}	3,36	4,97	0,65	0,71
D_{Happel}	2,52	0,89	-0,93	-2,33

Krypton				
	$t = 11,2^\circ \text{C.}$			
v	879,2	597,7	389,2	180,1
D_{Rudorf}	3,44	3,48	4,25	6,78
D_{Happel}	3,24	2,97	3,10	3,08

Xenon					
	$t = 11,2^\circ \text{C.}$			$t = 237,3^\circ \text{C.}$	
v	771,6	452,2	234,3	680,1	375,8
D_{Rudorf}	0,55	0,70	0,11	0,36	2,41
D_{Happel}	1,91	1,47	2,44	-0,96	-0,65

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor:

1. die van der Waalssche Gleichung gibt immer zu kleine Werte für $p v$, während die erweiterte Gleichung auch (bei A und X für $t = 237,3^\circ \text{C.}$) zu große Werte ergibt;
2. für Xenon bei $t = 11,2^\circ \text{C.}$ gibt die einfache Gleichung eine bessere Übereinstimmung als die erweiterte und
3. zwischen den beiden Gleichungen ist im allgemeinen wenig zu wählen, da die eine die Resultate im ganzen genommen fast ebensogut wiedergibt als die andere (vgl. noch Abschnitt VI).

III. Die Verdampfungswärme der Edelgase.

Experimentell ist die Verdampfungswärme noch nicht bestimmt worden. Sie läßt sich auf verschiedene Weisen berechnen und fragt es sich, wie die so berechneten Werte miteinander übereinstimmen.

a) Aus dem Siedepunkt.

Hierzu benutzen wir die von Nernst¹⁾ modifizierte Form der Troutonschen Regel. Diese lautet:

$$(VIII) \quad \frac{\Omega}{T_s} = 9,5 \log T_s - 0,007 T_s,$$

wobei Ω die molekulare Verdampfungswärme bei dem Siedepunkt T_s bedeutet. Die Verdampfungswärme pro 1 g (λ) ergibt sich dann zu $\lambda = \Omega/M$.

Folgende Tabelle enthält die Resultate:

	T_s	Ω	M	λ
Argon	86,9°	1543	39,9	38,7
Krypton	121,33	2300	83	27,7
Xenon	163,9	3250	131	24,8

b) Aus dem Dampfdruck.

Die Thermodynamik gibt uns die Beziehung

$$(IX) \quad \Omega = \frac{R T_s^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT},$$

worin p den Dampfdruck bei der Temperatur T bedeutet und R — die Gaskonstante — den Wert 1,985 Kal. besitzt.

Diese Berechnung für Argon hat auch Happel ausgeführt und zwar aus folgenden Daten:

$$T = 85^\circ, \quad p = 604 \text{ mm Hg}, \quad \frac{dp}{dT} = 64,25 \frac{\text{mm Hg}}{\text{Temp.}},$$

woraus sich λ zu 38,1 Kal. ergab.

Ich glaube jedoch, daß diese Zahl verbesserungsbedürftig ist. Wie Happel den Wert $dp/dT = 64,25$ erhielt, gibt er nicht an. Durch Aufzeichnen der von Ramsay und Travers mitgeteilten Dampfdrucke in eine Kurve ergibt sich für dp/dT

1) W. Nernst, Theoretische Chemie 5. Aufl. p. 329.

bei 85° ein bedeutend höherer Wert, ca. 72. Mit diesem Wert ergibt sich dann λ zu 42,8. Diese neue Zahl wird für eine weiter unten mitgeteilte Berechnung von Wichtigkeit sein. Was nun den Wert von dp/dT beim Siedepunkt betrifft, so ergibt sich hierfür ca. 90. Hieraus berechnet sich dann λ zu

$$\lambda_A = \frac{1,984 \times 86,9 \times 86,9 \times 90}{39,9 \times 760} = 44,4.$$

Für Krypton ergibt sich aus der Dampfdruckkurve $dp/dT=55$ bei $T_s=121,33$ und daraus

$$\lambda_{Kr} = \frac{1,984 \times 121,33 \times 121,33 \times 55}{83 \times 760} = 25,5.$$

Für Xenon erhalten wir $dp/dT=40$ bei $T_s=163,9$, und daraus

$$\lambda_X = \frac{1,984 \times 163,9 \times 163,9 \times 40}{131 \times 760} = 21,4.$$

c) Aus der Oberflächenspannung.

Diese Methode kann nur auf Argon angewendet werden. Walden¹⁾ hat gezeigt, daß für eine große Anzahl Körper die Beziehung

$$(X) \quad \lambda = \frac{46 a_s^2}{\log T_s}$$

Gültigkeit besitzt. Es bedeutet hier a_s^2 die spezifische Kohäsion, d. h. $2\gamma/9,81d$, wo γ die Oberflächenspannung in Dynen/cm² und d die Dichte bedeutet, beim Siedepunkt T_s . Die Gleichung (X) läßt sich umformen in

$$(XI) \quad \frac{M\lambda}{V_m \gamma} = \frac{9,40^2}{\log T_s}$$

(V_m = Molekularvolumen, M = Molekulargewicht).

Hieraus hat Walden unter Anwendung der von Baly und Donnan²⁾ angegebenen Werte für d und γ , die latente Verdampfungswärme des Argons zu 37,9 berechnet. Dabei wurde $d=1,4039$ und $\gamma=11,00$ angenommen. Ich habe aber ge-

1) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 65. p. 129, 257. 1909.

2) Genauer 9,38 — der in den Abhandlungen von Walden angegebene Wert 9,45 beruht, wie mir Hr. Prof. Walden selbst mitteilte, auf einen Schreibfehler. G. R.

3) E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. 81. p. 907. 1902.

funden, daß sämtliche von Baly und Donnan angegebene Werte für γ falsch sind. Die in der Tab. XIX der genannten Abhandlung angegebenen Werte für $\gamma(Mv)^{3/2}$ sind richtig und ist der Fehler, wie mir Hr. Prof. Donnan gütigst mitteilte, bei der Umrechnung entstanden. Ich lasse in untenstehender Tabelle die richtigen Werte folgen.

T	$\gamma(Mv)^{3/2}$	$d = \frac{1}{v}$	γ
84°	124,12	1,4233	13,45 statt 11,46
85	122,10	1,4169	13,19 „ 11,30
86	120,08	1,4104	12,93 „ 11,15
87	118,06	1,4039	12,68 „ 11,00
88	116,04	1,3975	12,42 „ 10,84
89	114,02	1,3910	12,17 „ 10,69
90	112,00	1,3845	11,91 „ 10,53

Setzen wir den richtigen Wert von γ in (X) ein, so folgt

$$\lambda = \frac{46 \times 2 \times 12,68}{9,81 \times 1,4039 \times 1,939} = 43,7.$$

Zusammenstellung der Ergebnisse.

In folgender Tabelle sind die nach den verschiedenen Methoden berechneten Werte für die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zusammengestellt.

	λ		
	Aus $\lambda = \frac{T}{M} (9,5 \log T - 0,007 T)$	Aus $\lambda = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$	Aus $\lambda = \frac{46 a^2}{\log T}$
Argon	38,7	44,4	43,7
Krypton	27,7	25,5	?
Xenon	24,8	21,4	?

IV. Prüfung der Beziehung $\lambda = RT + \frac{a}{v^2}$.

Happel hat aus der allgemeinen Gleichung

$$p = RTf(v) - \frac{a}{v^2},$$

der thermodynamischen Beziehung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p,$$

und der, dem ersten Hauptsatz entstammenden Gleichung

$$u_1 - u_2 + p(v_1 - v_2) = \lambda,$$

die Beziehung

$$(XII) \quad \lambda = RT + \frac{a}{v^2}$$

abgeleitet. Es bedeuten hier u_1 und u_2 die spezifischen Energien und v_1 und v_2 die spezifischen Volumina bezogen auf den gesättigten Dampf (Index 1) und die damit koexistierende Flüssigkeit (Index 2).

Happel hat diese Gleichung an Argon bestätigt gefunden, indem er den von ihm nach Gleichung (X) berechneten Wert für a und den nach Gleichung (IX) berechneten Wert für λ in Gleichung (XII) einsetzte und daraus einen Wert für v_2 erhielt, der mit dem von Baly und Donnan angegebenen aufs beste übereinstimmte. Da Happel seine a - und b -Werte in absoluten Einheiten berechnet hat, so wollen wir, um direkt vergleichbare Zahlen zu haben, die aus Gleichung (V) im zweiten Teil berechneten Werte auf dieselben Einheiten beziehen. Folgende Tabelle gibt diese umgerechneten Werte nebst den von Happel angegebenen und den kritischen spezifischen Volumina, die wir später benötigen werden, wieder.

Da die Volumina in ccm/g und die Drucke in Dynen/cm^2 angegeben sind, so hat die Gaskonstante den Wert:

$$R = \frac{76 \times 981 \times 13,595 \times 22412}{273,09 M} = \frac{83,14 \times 10^6}{M}.$$

	T_k	p_k	R	a		b		v_k	
				Happel	Rudorf	Happel	Rudorf	Happel	Rudorf
Argon	155,6°	$53,60 \times 10^6$	$2,083 \times 10^6$	1000×10^6	$827,6 \times 10^6$	1,200	0,756	2,140	2,268
Krypton	210,5	$54,99 \times 10^6$	$1,001 \times 10^6$	424×10^6	$340,6 \times 10^6$	0,764	0,479	1,360	1,437
Xenon	287,75	$57,88 \times 10^6$	$0,635 \times 10^6$	307×10^6	$242,6 \times 10^6$	0,633	0,394	1,126	1,182

Wir sind jetzt in der Lage, die Gleichung (XII) zu prüfen und soll zuerst die von Happel gefundene Bestätigung wieder-

gegeben werden. Wie oben¹⁾ angeführt, hat Happel für λ den Wert 38,1 Kal. bei 85° berechnet. Dieser Wert muß dann mit $41,89 \times 10^6$ multipliziert werden, um ihn auf absolute Einheiten zu bringen. Wir haben dann

$$38,1 \times 41,89 \times 10^6 = 2,083 \times 10^8 \times 85 + \frac{1000 \times 10^6}{v_2},$$

woraus

$$v_2 = 0,705.^2)$$

Nun ist nach Baly und Donnan (vgl. Tabelle in Teil 3, § c) v_2 bei 85° = $1/1,4169 = 0,706$, was ja glänzend mit dem eben berechneten übereinstimmt. Ich glaube jedoch, daß dies ein reiner Zufall ist. Setzt man für λ den vielleicht richtigeren Wert — 42,8 — ein, so erhält man $v_2 = 0,6613$. Beim Siedepunkt wird die Übereinstimmung noch schlechter. In der folgenden Tabelle sind sämtliche aus der Verdampfungswärme berechnete Werte für v_2 zusammengestellt. Es bedeuten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die aus der Nernstschen Formel, aus der thermodynamischen Formel und aus der Waldenschen Formel berechneten Verdampfungswärmen, T_s die Siedetemperatur, T die Temperatur, für welche der angegebene experimentelle Wert von d gilt. Die Zahlen in den Rubriken Happel sind mit den von Happel angegebenen α -Werten, die in den Rubriken Rudorf mit den von mir berechneten α -Werten gewonnen worden.

	T_s	T	$d_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{v_2} = \frac{1}{v}$	v_2 berechnet für T_s							
					Aus λ_1		Aus λ_2		Aus λ_3		Mittel	
					Happel	Rudorf	Happel	Rudorf	Happel	Rudorf	Happel	Rudorf
Argon	86,9°	87°	1,4039 ³⁾	0,712	0,6944	0,5744	0,5955	0,4926	0,6060	0,5013	0,632	0,49
Krypton	121,33	127	2,155 ⁴⁾	0,464	0,4081	0,3210	0,4470	0,3527	—	—	0,4275	0,35
Xenon	163,9	171	3,52 ⁴⁾	0,284	0,3284	0,2596	0,3876	0,3063	—	—	0,358	0,28

1) Teil 3, § 2.

2) Happel berechnete 0,707 mit denselben Zahlen.

3) Nach E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, l. c.

4) Nach W. Ramsay u. M. W. Travers, l. c.

Da die von Ramsay und Travers beobachteten Dichten von Krypton und Xenon sich nicht auf den Siedepunkt beziehen, so wollen wir sie nach der von Mathias¹⁾ angegebenen Formel auf diesen umrechnen. Die Formel lautet:

$$(XIII) \quad d_{\kappa} = \frac{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}}{2 \left(2 - \frac{T}{T_{\kappa}} \right)},$$

wo d_{κ} die kritische Dichte und v_1 bzw. v_2 die spezifischen Volumina der Dampf- bzw. der flüssigen Phase bedeuten. Da wir v_1 in diesem Fall gegen v_2 vernachlässigen können, so haben wir

$$d_{\kappa} = \frac{\frac{1}{v_2}}{2 \left(2 - \frac{T}{T_{\kappa}} \right)} = \frac{\frac{1}{v_2'}}{2 \left(2 - \frac{T'}{T_{\kappa}} \right)},$$

woraus

$$(XIV) \quad \frac{v_2}{v_2'} = \frac{d'}{d} = \frac{2 T_{\kappa} - T'}{2 T_{\kappa} - T}.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir v_2 für Kr = 0,4552 und v_2 für X = 0,2793 beim Siedepunkt.

Aus der Tabelle geht nun hervor, daß bei A und Kr die Happschen a -Werte eine bessere Übereinstimmung zwischen v_2 (beob.) und v_2 (ber.) als die meinigen geben. Beim Xenon ist die Sache umgekehrt. Auch zeigt die Tabelle wie groß der Einfluß von λ ist, und bis genaue experimentelle Zahlen für die Verdampfungswärme vorliegen — bei Argon sollte die Bestimmung nicht schwer sein, da es leicht in genügender Menge zu haben ist — läßt sich die Gleichung (XII) überhaupt nicht mit Vorteil prüfen. Wenn man noch bedenkt, daß die genaue Kenntnis von fünf Größen — T_{κ} , p_{κ} , T_c , v_2 und λ bzw. der Dampfdruckkurve — zur Prüfung der Gleichung notwendig ist, so wird man wohl vorläufig darauf verzichten müssen. Kombinieren wir (VII) mit (XII), so haben wir

$$b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_{\kappa}}{p_{\kappa}} \quad \text{und} \quad a = 27 b^2 p_{\kappa},$$

woraus

$$a = \frac{27 R^2}{64} \cdot \frac{T_{\kappa}^2}{p_{\kappa}}$$

1) E. Mathias, Le point critique des corps purs. p. 164. 1904.

und

$$\lambda = R T + \frac{a}{v^2}, \text{ d. h. } v_2 = \frac{a}{\lambda - R T}$$

und folglich

$$(XV) \quad v_2 = \frac{27 R^2}{64} \cdot \frac{T_N^2}{p_N} \cdot \frac{1}{\lambda - R T}.$$

Berechnet man noch λ aus (IX), so hat man

$$\lambda - R T = \frac{R T^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} - R T = R T \left(\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} - 1 \right)$$

und schließlich

$$(XVI) \quad v_2 = \frac{27}{64} \cdot R \cdot \frac{T_N^2}{p_N} \cdot \left(\frac{1}{\frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT} - T} \right).$$

Die Gleichungen (XV) und (XVI) geben die Abhängigkeit von v_2 von den genannten physikalischen Konstanten wieder, und ist daraus leicht ersichtlich, welchen Einfluß die Ungenauigkeit in den Konstanten selbst auf v_2 ausüben kann. Bei der erweiterten Zustandsgleichung (IV) ist der Wert des Faktors $27/64 = 0,422$ zu ersetzen durch 0,512. Man darf also wohl ohne weiteres annehmen, daß die Genauigkeit der verschiedenen physikalischen Konstanten der Edelgase zur Entscheidung der Frage, ob Gleichung (VI) der Gleichung (V) überlegen ist, noch nicht ausreicht.

V. Die Beziehung $\frac{R T_N}{p_N v_N} = x$.

Während die einfache van der Waalssche Gleichung für x den Wert $\frac{8}{3} = 2,667$ ergibt, folgt aus der erweiterten Gleichung der Wert $x = 2,855$. Auch diese Beziehung hat Happel¹⁾ an Argon geprüft. Für die meisten bisher untersuchten Substanzen liegt der Wert von x zwischen 3,5—3,9²⁾; für die zweiatomigen Gase (O_2 , N_2 , CO) berechnet Happel x zu 3,25 und für Argon zu 3,09.

Da die kritischen Dichten der Edelgase experimentell nicht bestimmt sind, so müssen sie mittels der Regel von Cailletet und Mathias berechnet werden. Die erste Berechnung dieser

1) H. Happel, Physik. Zeitschr. 8. p. 204. 1907.

2) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung und die Kontinuitätstheorie p. 60. 1907.

Art führte Berthelot¹⁾ aus, indem er in die von Mathias gegebene Formel

$$d_{\kappa} = \frac{d}{2 \left[1 + a \left(1 - \frac{T}{T_{\kappa}} \right) \right]}$$

$a = 0,9$ einsetzte und für d den von Ramsay und Travers angegebenen Wert $d = 1,212$ bei 88° benutzte. Hieraus ergab sich $d_{\kappa} = 0,434$ und $x = 2,62$. Mit $a = 0,8$ ergab sich $x = 2,71$, woraus Berthelot den Schluß gezogen hat, daß Argon der aus der Zustandsgleichung abgeleiteten Bedingung folgt. Nun ist aber der Ramsay-Traverssche d -Wert zu niedrig und zweitens ist die Wahl von $a = 0,9$ willkürlich. Wendet man auf die Berechnung die von Mathias gegebene Gleichung (XII) an, so ergibt sich unter Benutzung der von Baly und Donnan ermittelten Dichten, ein anderer Wert für d_{κ} . Wir haben für 84° $d_2 = 1,4233$, und

$$d_1 = \frac{0,001782 \times 273}{84} \times \frac{55}{76} = 0,00419$$

(der Dampfdruck bei 84° beträgt ca. 55 mm).

Hieraus

$$d_{\kappa} = \frac{d_1 + d_2}{2 \left(2 - \frac{84}{153,6} \right)} = \frac{1,4275}{2,92} = 0,488.$$

Mit $d_2 = 1,4039$ beim Siedepunkt 87° , berechnet sich $d_{\kappa} = 0,489$.

Wir dürfen also annehmen, daß die kritische Dichte des Argons 0,488 beträgt und das kritische spezifische Volumen $\frac{1}{0,488} = 2,05$ (Happel berechnete $v_{\kappa} = 1,98$). Es folgt dann

$$\frac{R T_{\kappa}}{p_{\kappa} v_{\kappa}} = \frac{62,372 \times 155,6}{39,9 \times 2,05 \times 40,2} = 2,95$$

(Happel berechnete 3,09).

Für Krypton ergibt sich, mit folgenden Daten:

$$d_2 = 2,155, \quad T = 127, \quad T_{\kappa} = 210,5, \quad p = 123 \text{ cm},$$

$$d_1 = \frac{0,003709^3 \times 273}{127} \times \frac{123}{76} = 0,0129$$

1) D. Berthelot, Journ. de Phys. (III) 10. p. 611. 1901.

2) Über die Dichten der Gase bei 0° und 76 cm vgl. G. Rudorf, Phil. Mag. (VI) 17. p. 795. 1909.

und $d_n = 0,0775$, woraus $x = 2,96$, d. h. derselbe Wert als für Argon.

Für Xenon haben wir

$$d_2 = 3,52, \quad T = 171, \quad T_n = 287,75, \quad p = 114 \text{ cm},$$

$$d_1 = \frac{0,005842 \times 273}{171} \times \frac{114}{76} = 0,014$$

und $d_n = 1,26$, woraus $x = 3,97$.

Dieser Wert ist viel höher als diejenigen für Argon und Krypton und es ist vielleicht nicht unberechtigt anzunehmen, daß der von Ramsay und Travers gefundene Wert für die Dichte des flüssigen Xenons zu hoch ist, um so mehr als der in Teil IV aus λ berechnete Wert von v_2 , welcher bei Argon und Krypton unterhalb des experimentell gefundenen liegt, bei Xenon größer als dieser ist. Es spricht auch anderes für diese Annahme, so z. B. das Verhältnis zwischen den Dichten in den beiden Aggregatzuständen, wie aus folgender Tabelle¹⁾ hervorgeht.

	He	Ne	A	Kr	X
ρ_{Gas}	0,0001769	0,00089	0,001782	0,003709	0,005842
d_{Fl}	1,15	?	1,423	2,155	3,52
$V = \rho/d$	$1,18 \times 10^{-3}$?	$1,252 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$

Während von He bis Kr das Verhältnis ρ/d ansteigt, sinkt es wieder bei Xenon. Wir wollen jetzt unter der Annahme, daß x für Xenon denselben Wert als für A und Kr, d. h. $x = 2,96$, die Dichte des Xenons im flüssigen Zustande berechnen.

Aus

$$\frac{R T_n}{p_n v_n} = 2,96,$$

folgt

$$v_n = \frac{62,372 \times 287,75}{131 \times 43,5 \times 2,96} = 1,064$$

und

$$d_n = \frac{1}{v_n} = \frac{1}{1,064} = 0,94.$$

1) Vgl. die zitierte Abhandlung von mir.

Aus der Beziehung

$$d_x = \frac{d_1 + d_2}{2 \left(2 - \frac{T}{T_x} \right)}$$

folgt für den Siedepunkt $-163,9^\circ$ —

$$0,94 = \frac{d_1 + d_2}{2 \left(2 - \frac{163,9}{287,75} \right)} = \frac{d_1 + d_2}{2,87}$$

und

$$d_1 + d_2 = 2,69.$$

Für den Siedepunkt hat d_1 den Wert

$$\frac{0,005842 \times 273}{163,9} = 0,00974,$$

woraus sich ergibt $d_2 = 2,68$ statt der beobachtete Wert 3,52.

Wir wollen nun sehen, ob dieser neue Wert sich mit den aus λ berechneten vereinbaren läßt. Den Vergleich gibt folgende Tabelle, sowie zugleich der Wert des Verhältnisses $V = \rho/d$.

	ρ	d_1	$V = \frac{\rho}{d}$	$v_2 = \frac{1}{d_2}$	v_2 (ber.)		v_2 (beob.): v_2 (ber.)	
					Happel	Rudorf	Happel	Rudorf
Argon	0,001782	1,404	$1,27 \times 10^{-3}$	0,712	0,632	0,523	1,127	1,36
Krypton	0,003709	2,196	$1,69 \times 10^{-3}$	0,455	0,4275	0,337	1,065	1,35
Xenon I	0,005842	3,58	$1,63 \times 10^{-3}$	0,279	0,358	0,283	0,78	0,985
Xenon II	0,005842	2,68	$2,18 \times 10^{-3}$	0,373	0,358	0,283	1,042	1,32

Es bedeuten:

ρ = Gasdichte bei 0° und 760 mm,

d_2 = Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt,

v_2 (ber.) = die Mittelwerte der im Teil IV aus λ berechneten spezifischen Volumina.

Der Wert d_2 für Argon ist der Abhandlung von Baly und Donnan entnommen; die Werte für Krypton und Xenon sind die in Teil IV umgerechneten.

Vergleicht man die zwei letzten Spalten, so geht hervor, daß, mit dem neuen Wert für d_2 , Xenon sich sehr gut unter die anderen Edelgase einreicht, und dasselbe gilt auch für das Verhältnis V . Eine weitere Stütze findet man in den Atomvolumina. Dies zeigt folgende kleine Tabelle.

	He	Ne	A	Kr	X ₁	X ₂
A. G	3,96	19,93	39,9	83 ³⁾	131 ³⁾	131
<i>d</i> ₂	0,15 ¹⁾	1,24 ²⁾	1,404	2,196	3,58	2,68
A. V	26,6	16,1	28,4	37,8	36,6	48,8

Der *d*₂-Wert für He ist nur provisorisch, der für Neon auch unsicher. Schließt man diese daher aus, so steigt mit dem neuen Wert für Xenon das Atomvolumen mit steigendem Atomgewicht, wie das im allgemeinen bei den anderen Elementen im periodischen System der Fall ist. Aber auf die Frage, ob die experimentellen Bestimmungen um ca. 30 Proz. zu hoch sein können, läßt sich aus den von Ramsay und Travers mitgeteilten Daten nicht mit Sicherheit entscheiden.

v. Jüptner⁴⁾ will die Tatsache, daß der gefundene Wert des Verhältnisses $R T_{\infty} / p_{\infty} v_{\infty}$ mit dem theoretischen nicht übereinstimmt auf eine Assoziation zurückführen. So wäre z. B. für die Fluorbenzolgruppe mit $x = 3,75$, der Assoziationsfaktor

$$n = \frac{3,75}{2,667} = 1,406,$$

für die zweiatomigen Gase mit $x = 3,25$

$$n = \frac{3,25}{2,667} = 1,22$$

und für die Edelgase mit $x = 2,96$

$$n = \frac{2,96}{2,667} = 1,11.$$

Wenn man auch diese Erklärung als eine mögliche, aber nicht wahrscheinliche ansieht, so glaube ich doch nicht, daß sie auf die einatomigen Edelgase angewendet werden kann, denn man kann sich eine Assoziation bei Körpern, die keine Valenz besitzen, kaum vorstellen. Es mag daran erinnert werden, daß Walden⁵⁾ nach der von ihm aufgestellten Regel

1) Nach H. Kamerlingh Onnes, l. c.

2) Berechnet von mir l. c.

3) Nach den neuen Bestimmungen von R. B. Moore, Journ. Chem. Soc. 93. p. 2181. 1908.

4) H. v. Jüptner, Zeitschr. f. physik. Chem. 64. p. 709. 1908.

5) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 65. p. 129. 1909. Vgl. die Tabelle auf p. 200.

$$M = \frac{0,485 T}{a^2} \cdot \log T$$

das Molekulargewicht M des flüssigen Argons aus der spezifischen Kohäsion a^2 beim Siedepunkt T berechnet hat. Er fand mit $a^2 = 1,60$, nach Baly und Donnan, $M = 46,5$. Hieraus würde sich der Assoziationsgrad zu 1,15 ergeben. Da aber die von Baly und Donnan angegebenen γ -Werte falsch sind, was jedoch Walden nicht wissen konnte, so muß auch diese Berechnung verbessert werden. Aus der in Teil III, § 3 gegebenen Tabelle ist $\gamma = 12,68$ bei 87° . Hieraus ergibt sich

$$a^2 = \frac{2\gamma}{9,81 d} = \frac{25,36}{9,81 \times 1,404} = 1,842$$

und $M = 39,85$, d. h. Argon wäre im flüssigen Zustand nicht assoziiert. Auch der von Baly und Donnan gefundene Temperaturkoeffizient der Molekularoberflächenenergie — 2,02 — spricht für ein normales Verhalten.

VI. Vergleich der aus den Isothermen berechneten mit den aus den kritischen Konstanten ermittelten Werten von a und b .

Ich habe diese Berechnungen deswegen unternommen, weil ich der Hoffnung war, daß man vielleicht auf diese Weise einen Anhaltspunkt für die kritischen Konstanten des Neons bekommen könnte. Die Methode führt jedoch zu unsinnigen Werten, aber trotzdem sollen die Resultate dieser ziemlich mühsamen Arbeit mitgeteilt werden, da sie nicht ohne Interesse sind. Da die Abweichung zwischen den nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten und den experimentell erhaltenen $p v$ -Werten (vgl. Teil II) beim Xenon am geringsten waren, so wurden zuerst bei diesem Gas a und b aus den Isothermen berechnet und zwar auf folgende Weise:

Wir haben für die zwei Drucke p und p_1 und die dazu gehörigen Volumina v und v_1 die Beziehungen

$$(A) \quad p v = R T \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v},$$

$$(B) \quad p_1 v_1 = R T \frac{v_1}{v_1 - b} - \frac{a}{v_1}.$$

Durch Elimination von a folgt:

$$\text{und} \quad p v \left(\frac{v}{v_1} \right) - p_1 v_1 = R T \left[\frac{v}{v_1} \cdot \left(\frac{v}{v-b} \right) - \frac{v_1}{v_1-b} \right]$$

$$\frac{p v \left(\frac{v}{v_1} \right) - p_1 v_1}{R T} = \frac{v}{v_1} \left(\frac{v}{v-b} \right) - \frac{v_1}{v_1-b}.$$

Setzt man

$$\frac{v}{v_1} = y \quad \text{und} \quad \frac{p v \left(\frac{v}{v_1} \right) - p_1 v_1}{R T} = x,$$

so erhält man schließlich folgende Gleichung

$$(C) \quad x b^2 + b [v(y-x) - v_1(x+1)] - v v_1 [(y-1) - x] = 0.$$

Man ermittelt also zuerst y , dann x , setzt diese Werte in (C) ein und löst die Gleichung nach b auf. Für das Produkt $R T$ wurden folgende Werte angenommen:

$$\text{bei } T = 284,3^\circ (11,2^\circ \text{ C.): } R T = 17732,$$

$$\text{bei } T = 510,4^\circ (237,3^\circ \text{ C.): } R T = 31843.$$

An drei Paaren willkürlich gewählter $p v$ -Werte wurde dann b ermittelt. Die Zahlen sind der Tabelle im zweiten Teil entnommen:

$$a) \quad T = 510,4^\circ, \quad v = 736,4, \quad v_1 = 436,2,$$

$$p v = 30114, \quad p_1 v_1 = 29223,$$

hieraus:

$$y = 1,689, \quad x = 0,6780, \quad b = 63,5.$$

$$b) \quad T = 510,4^\circ, \quad v = 680,1, \quad v_1 = 497,4,$$

$$p v = 29965, \quad p_1 v_1 = 29313,$$

hieraus:

$$y = 1,369, \quad x = 0,3663, \quad b = 47,28.$$

$$c) \quad T = 284,3^\circ, \quad v = 702,3, \quad v_1 = 490,0,$$

$$p v = 14776, \quad p_1 v_1 = 13552,$$

hieraus:

$$y = 1,433, \quad x = 0,4296, \quad b = 54,04.$$

Diese drei Werte sind kaum als konstant zu betrachten, aber trotzdem ist es wohl gerechtfertigt, den Mittelwert — **54,94** — zur Berechnung von a zu nehmen. Es ergibt sich so:

Aus $v =$	736,4	680,1	497,4	436,2	702,3	490,0
$a \times 10^{-6} =$	32,88	31,74	32,33	31,89	31,28	31,99

Der Mittelwert für a beträgt 31,85. Aus den kritischen Konstanten ergab sich $b = 57,57$ und $a = 31,24 \times 10^6$. Berechnen wir aus den eben aus den Isothermen erhaltenen a - und b -Werten die kritischen Konstanten, so haben wir

$$\text{statt } p_n = 39,1 \text{ m und } T_n = 275^\circ$$

$$p_n = 43,5 \text{ m und } T_n = 217,75^\circ.$$

Wie vorauszusehen war, ist demnach die Übereinstimmung nicht schlecht. Ganz anders aber verhält sich die Sache bei Krypton und Argon.

Kehren wir nochmals zu der Gleichung (C) zurück. Wir haben

$$x b^2 + b[v(y-x) - v_1(x+1)] - v v_1(y-x-1) = 0.$$

Es sind dann drei Fälle zu unterscheiden:

$$1. \quad y - x > 1,$$

$$2. \quad y - x = 1,$$

$$3. \quad y - x < 1,$$

Nehmen wir zuerst Fall 2 und berücksichtigen wir, daß $v = y v_1$, so folgt $b = 0$, also ein wissenschaftlich unmöglicher Wert.

Bei Fall 1 haben wir

$$y - x > 1$$

und setzen wir

$$y - x = 1 + \alpha,$$

so haben wir

$$v v_1(y - x - 1) = \alpha v v_1 = \alpha y v_1^2,$$

$$[v(y-x) - v_1(x+1)] = v_1[y(1+\alpha) - (y-\alpha)] = v_1(\alpha y + \alpha),$$

$$x = y - 1 - \alpha,$$

und Gleichung (C) geht über in

$$(y - 1 - \alpha) b^2 + v_1(\alpha y + \alpha) \cdot b - \alpha y v_1^2 = 0.$$

Es ergeben sich für b zwei Wurzeln — eine negative und eine positive — von denen jedoch nur die positive in Betracht kommt.

Bei Fall 2 haben wir

$$y - x < 1$$

und können wir setzen

$$y - x = 1 - \beta.$$

Hieraus ergibt sich dann

$$\begin{aligned} v v_1 (y - x - 1) &= -\beta v v_1 = -\beta y v_1^2, \\ [v(y - x) - v_1(x + 1)] &= v_1 [y(1 - \beta) - (y + \beta)] = -v_1(\beta y + \beta), \\ x &= y - 1 + \beta \end{aligned}$$

und Gleichung (C) geht über in

$$(y - 1 + \beta)b^2 - v_1(\beta y + \beta) \cdot b + \beta y v_1^2 = 0.$$

Aus dieser Gleichung können für b nur zwei negative — reelle oder imaginäre — Werte folgen, die aber offenbar ohne wissenschaftliche Bedeutung sind.

Wir haben also konstatiert, daß die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung abgeleitete Gleichung (C) für b nur dann einen wissenschaftlich möglichen Wert ergeben kann, wenn $y - 1 > x$, d. h. wenn

$$\frac{v}{v_1} \text{ größer ist als } \frac{p v \left(\frac{v}{v_1} \right) - p_1 v_1}{R T} + 1,$$

wobei $v > v_1$ angenommen wird.

Nun hat sich ergeben, daß für Krypton und Argon, bei fast allen von mir untersuchten Paaren¹⁾ $p v$ -Werte, $y - 1 < x$ ist, d. h. die von Ramsay und Travers angegebenen $p v$ -Werte lassen sich überhaupt nicht mittels einer Gleichung von der Form der van der Waalsschen Gleichung richtig wiedergeben, ein ziemlich unerwartetes und überraschendes Resultat. Es hatte demnach keinen Wert, die Rechnungen für b auch für die Paare, wo $y - 1 > x$ ist, auszuführen. Auf eine mögliche Erklärung für die Tatsache, daß $y - 1 < x$ ist, soll weiter unten zurückgekommen werden. Zuerst will ich die Resultate für Neon mitteilen, die, wie oben schon erwähnt, zu vollständig unhaltbaren Werten führen. Sie sind wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{a) } T &= 284,3^\circ, \quad v = 590,5, \quad v_1 = 248,8, \\ p v &= 17638, \quad p_1 v_1 = 17777, \end{aligned}$$

hieraus:

$$y = 2,373, \quad x = 1,358, \quad b = 8,91.$$

$$\begin{aligned} \text{b) } T &= 510,4^\circ, \quad v = 925,9, \quad v_1 = 433,2, \\ p v &= 31304, \quad p_1 v_1 = 31124, \end{aligned}$$

hieraus:

$$y = 2,137, \quad x = 1,123, \quad b = 15,45.$$

1) ca. 24.

$$c) \quad T = 510,4^{\circ}, \quad v = 809,1, \quad v_1 = 517,2, \\ p v = 31226, \quad p_1 v_1 = 31119,$$

hieraus:

$$y = 1,564, \quad x = 0,5567, \quad b = 19,45.$$

$$d) \quad T = 510,4^{\circ}, \quad v = 751,1, \quad v_1 = 483,0, \\ p v = 31193, \quad p_1 v_1 = 31190,$$

hieraus:

$$y = 1,555, \quad x = 0,5453, \quad b = 16,55.$$

Die drei letzten Werte für b stimmen leidlich miteinander überein und wollen wir den Mittelwert — 17,15 — zur Berechnung von a verwenden. Es folgt dann:

Aus $v =$	925,9	809,1	751,1	517,2	483,0	433,2
$a \times 10^{-5} =$	9,59	10,54	10,42	9,42	8,79	8,73

im Mittel $a = 9,58 \times 10^5$. Berechnen wir aus diesen Werten die kritischen Konstanten, so haben wir aus

$$a = 27 b^2 p_n, \quad p_n = 120,7 \text{ m}$$

und aus

$$b = \frac{R T_n}{8 p_n} \quad \text{mit } R = 62,372, \quad T_n = 334,1.$$

Diese Werte sind offenbar absurd, denn sie sind sogar noch größer als die entsprechenden Werte für Xenon.

Aus den von Ramsay und Travers veröffentlichten Werten für die Isothermen lassen sich die kritischen Konstanten auch nicht nur angenähert berechnen. Offenbar ist der Wert für a im Vergleich zu dem für b viel zu hoch. Geht man von der Gleichung

$$\frac{a}{v} = R T \frac{v}{v-b} - p v$$

aus, so ist ersichtlich, daß $R T(v/v-b)$ im Vergleich mit $p v$ zu groß ausfällt. Man könnte sich dann durch Einsetzen eines kleineren Wertes für $R T$ helfen aber dann wird der Faktor

$$\frac{p v \left(\frac{v}{v_1} \right) - p_1 v_1}{R T} = x$$

zu groß im Vergleich mit $v/v_1 = y$, d. h. es würde $y - 1 - x < 0$ sein und, wie wir oben gesehen haben, würde sich dann für b

ein unmöglicher Wert ergeben. Ramsay und Travers geben die Volumina bezogen auf das Grammolekulargewicht an, da sie aber offenbar so viel Gas nicht hatten, so sind diese Werte auf diese Einheit umgerechnet worden und denke ich mir die Sache so, daß bei dieser Umrechnung Ungenauigkeiten entstanden sind und dasselbe gilt wohl für die anderen Gase. Um Volumina auf das Grammolekulargewicht umrechnen zu können, muß vor allem das Molekulargewicht *genau* bekannt sein und daß dies für die Edelgase zutrifft, darf wohl noch nicht behauptet werden. Jedenfalls haben die neuen Versuche von Moore (l. c.) für Kr und X höhere Werte als die von Ramsay und Travers gewonnenen, ergeben. So habe ich (l. c.) aus den experimentellen Daten für die Dichten berechnet:

$$\begin{array}{ll} \text{Kr} & \varrho = 0,003709 \text{ (Moore)} \text{ und } \varrho = 0,003645 \text{ (Ramsay u. Travers)} \\ \text{X} & \varrho = 0,005842 \quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \varrho = 0,00572 \quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \text{ " } \end{array}$$

und es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Neubestimmung der Dichte des sehr reinen Neons auch einen anderen Wert als $\varrho = 0,00089$ (Ramsay und Travers) ergeben dürfte.

Wie oben erwähnt, erhält man aus den $p v$ -Werten für Argon und Krypton keine reellen Werte für b , da $y - 1 < x$ ist. Würde man jedoch annehmen, daß die angegebenen Volumina sich nicht auf das Grammolekulargewicht, sondern auf ein größeres beziehen, so müßte man für $R T$ einen größeren Wert einsetzen. Das würde zur Folge haben, daß x kleiner wird und $y - 1 - x > 0$, d. h. man würde dann für b positive Werte erhalten. Indessen läßt sich diese Vermutung an den mitgeteilten Versuchsergebnissen nicht prüfen. Nur eine Tatsache möge zugunsten der Annahme angeführt werden. Betrachtet man die $p v$ -Werte in der Tabelle in Teil II für Argon bei $T = 510,4^\circ$, so geht hervor, daß sämtliche Werte, einschließlich des Minimums, über dem Grenzwert — 31843, dem Wert für $p v$ für $v = \infty$ — liegen, was der Kurve $p v$ gegen p eine sonderbare Gestalt geben würde.

Fassen wir alles zusammen, so darf wohl behauptet werden, daß die von Ramsay und Travers ermittelten Isothermen zur Prüfung irgend einer Zustandsgleichung zu ungenau sind, was auch diese Forscher selbst zugeben in dem Satz¹⁾: Although

1) W. Ramsay u. M. W. Travers, Phil. Trans. l. c. p. 86.

these observations at a high temperature cannot be taken as of great importance in themselves, yet they show the necessity of a careful comparison with the behaviour of diatomic gases as regards their compressibility.“ Infolgedessen ist eine genaue Neubestimmung der Isothermen, und der physikalischen Eigenschaften überhaupt, an sorgfältig gereinigten Gasproben dringend notwendig, da gerade diese Edelgase in anbetracht ihrer einfachen Natur zur Prüfung der Zustandsgleichungen am aller geeignetsten sind.

Zusammenstellung der Ergebnisse vorliegender Abhandlung.

1. Die Siedetemperatur des Neons wurde aus den Dampfdruckmessungen zu ca. 48° ermittelt (Teil I).
2. Die latenten Verdampfungswärmen von A, Kr und X wurden auf verschiedene Weise berechnet (Teil III).
3. Die Dichte des flüssigen Xenons ist voraussichtlich zu hoch bestimmt worden (Teil V).
4. Die einfache Zustandsgleichung gibt die von Ramsay und Travers ermittelten Isothermen ebenso gut wieder als die erweiterte. Die Messungen sind jedoch zu ungenau um eine exakte Prüfung irgend einer Zustandsgleichung zu gestatten (Teil II, IV, VI).
5. Eine Berechnung der kritischen Konstanten des Neons aus den Isothermen führt zu unhaltbaren Werten.

London, Mai 1909.

(Eingegangen 22. Mai 1909.)

**8. Über die Einwirkung des Druckes
auf die Absorption ultraroter Strahlung
durch Gase;
von Eva von Bahr.**

Im Jahre 1901 zeigte K. Ångström¹⁾, daß die Absorption strahlender Energie durch Kohlensäure bei höheren Drucken nicht dem Beerschen Gesetz folgt, d. h. daß die Absorption nicht von der Konzentration unabhängig ist. So hatte Ångström z. B. gefunden, daß die Absorption einer konstanten Menge Kohlensäure um 19 Proz. zunahm, als er mittels Verminderung der Schichtlänge den Druck von 1 bis auf 4 Atm. erhöhte, und daß diese Zunahme von einer qualitativen Änderung der Absorption begleitet wurde.

Die Abweichung der Kohlensäure vom Beerschen Gesetz ist von Koch bestätigt worden²⁾, und später hat Schaefer³⁾ durch eine spektrometrische Untersuchung erwiesen, daß die Zunahme der Absorption bei höheren Drucken durch eine Ausbreitung der Absorptionsbanden bewirkt wird.

Da Ångströms Untersuchungen sowie auch die von Koch und Schaefer mit unvermischter Kohlensäure ausgeführt sind, die Dichte also gleichzeitig mit dem Drucke erhöht wurde, lag die Annahme nahe, daß es nur die Dichte, d. h. der Partialdruck ist, der auf die Absorption einwirkt. Auf Prof. Ångströms Veranlassung hat indessen Hr. Liz. E. G. Bolinder einen Versuch gemacht, der gezeigt hat, daß auch der Gesamtdruck eine bedeutende Einwirkung auf die Absorption ausübt. Bolinder bestimmte die totale Absorption der Strahlung einer Bunsenflamme durch ein 20 cm langes Rohr, das mit Kohlensäure bis zu einem bestimmten Druck unter 1 Atm. gefüllt war. Hiernach wurde trockene, kohlenstofffreie Luft bis zu Atmosphärendruck eingelassen und die

1) K. Ångström, Ann. d. Phys. 6. p. 163. 1901.

2) J. Koch, Öfversikt af K. Vetensk. Akad. Förh. 58. p. 331. 1901.

3) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 16. p. 93. 1905.

Absorption von neuem bestimmt. Trotzdem die eingelassene Luft selbst keine nennenswerte Absorption ausübte, nahm doch die totale Absorption beträchtlich zu, und die Zunahme war relativ größer, je niedriger der ursprüngliche Druck gewesen war. So stieg z. B. die Absorption auf nahezu das Dreifache, wenn der ursprüngliche Druck der Kohlensäure ungefähr 20 mm betrug.

Diese Untersuchung wurde dann von Prof. Ångström fortgesetzt.¹⁾ Hierbei wurde ein doppeltes Absorptionsrohr angewendet. Die beiden Kammern waren bzw. 3 und 30 cm lang und konnten mittels einer Kapillare mit Hahn in Verbindung gesetzt werden. Die totale Strahlung von einer Bunsenflamme oder einem Nernstvorwärmer durch die Rohre wurde nun bestimmt 1. für evakuierte Rohre, 2. nachdem das kürzere Rohr mit Kohlensäure bis zu Atmosphärendruck gefüllt war, 3. nachdem der Hahn zwischen den Rohren geöffnet worden war, so daß dieselbe Menge Kohlensäure sich auf beide Rohre verteilt und der Druck hierdurch auf $\frac{1}{11}$ Atm. abgenommen hatte, 4. nachdem trockene, kohlensäurefreie Luft oder Wasserstoff bis zu Atmosphärendruck eingelassen war, und 5. bei von neuem evakuierten Rohren. Es zeigte sich, daß die Absorption bei der Verdünnung um 25—30 Proz. abnahm, daß sie aber, wenn die Luft oder der Wasserstoff eingelassen und der Gesamtdruck wieder bis auf 1 Atm. erhöht worden war, zu ihrem ersten Wert zurückkehrte. Durch Registrierung des Energiespektrums zeigte Ångström ferner, daß die Zunahme der Absorption auf einer Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden beruhte, und daß das Aussehen derselben vollständig das gleiche war, wenn Kohlensäure bis zu Atmosphärendruck das kleine Rohr erfüllte, und wenn dieselbe Menge Kohlensäure auf beide Rohre verteilt war, der Gesamtdruck aber mittels Wasserstoff andauernd auf 1 Atm. gehalten wurde.

Die Absorption einer bestimmten Menge Kohlensäure sollte demnach bis zu einem Druck von 1 Atm. *nur* von dem Gesamtdruck, nicht aber von dem Partialdruck abhängen.

1) K. Ångström, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 4. No. 30. 1908.

Daß dies nichts für die Kohlensäure Einzigdastehendes ist, ergab sich aus Registrierungen der Absorptionsspektren anderer Gase. So zeigte z. B. Kohlenoxyd ganz dieselbe Erscheinung wie die Kohlensäure, nur mit dem Unterschiede, daß die Änderung in der Absorption zwischen den Drucken 1 und $\frac{1}{11}$ Atm. über 60 Proz. betrug.

Da Hr. Prof. Ångström infolge Mangels an Zeit sich nicht weiter dieser Arbeit widmen konnte, überließ er mir, die ich schon früher bei den Versuchen behilflich gewesen, die Fortsetzung der Untersuchungen. Ein ausführlicher Bericht über dieselben ist als Inaugural-Dissertation erschienen, von welcher das Folgende nur einen Auszug darstellt.

Die Untersuchungen sind im Physikalischen Institut in Upsala ausgeführt worden. Für das große Interesse, daß der Leiter des Instituts, Hr. Prof. Dr. Ångström, stets meiner Arbeit entgegengebracht, wie auch für die mannigfachen Ratschläge, die mir dabei von ihm zuteil geworden, erlaube ich mir, ihm hier nochmals meinen herzlichen und ergebenden Dank auszusprechen.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war bei allen Versuchen der Hauptsache nach dieselbe, wie die von Ångström zuvor angewandte.

Als Strahlungsquelle diente ein Nernstvorwärmer oder eine Nernstlampe, von deren Glühkörper ein konkaver Spiegel ein scharfes Bild auf die Spaltöffnung des Spektrobolometers warf. Die Breite dieses Spaltes wechselte zwischen 0,1 bis 0,5 mm, die Breite der Bolometerstreifen betrug 0,15 mm. Die Spektrometerspiegel hatten eine Fokaldistanz von 33 cm, das Steinsalzprisma einen brechenden Winkel von $59^{\circ} 49' 5''$.

Vier verschiedene Absorptionsrohre wurden angewandt: 1. das oben erwähnte von Ångström gebrauchte Rohr mit zwei Kammern, 2. ein 20 cm langes Metallrohr, das noch für einen Druck von 5 Atm. brauchbar war, 3. und 4. einfache Glasrohre, 20 und 150 cm lang. Alle Absorptionsrohre waren mit plangeschliffenen Steinsalzplatten verschlossen. Bei der Anwendung des 150 cm langen Rohres wurde die Versuchsanordnung insofern abgeändert, als paralleles Licht anstatt konvergentes verwendet wurde.

Das Spektrobolometer war mit dem von Ångström konstruierten Registrierapparat versehen, doch konnte das hierzu gehörige Galvanometer mit einem anderen vertauscht werden, und mit diesem letzteren sind die meisten Absorptionsbestimmungen in gewöhnlicher Weise ausgeführt worden.

Beobachtungsergebnisse.

Mit dem doppelten Absorptionsrohre wurden Versuche mit mehreren verschiedenen Gasen ausgeführt. Im allgemeinen wurden fünf Serien von Werten genommen. Bei der ersten und letzten Serie waren die Rohre evakuiert, bei der zweiten das kürzere Rohr mit dem absorbierenden Gase (gewöhnlich bis zu atmosphärischem Druck) gefüllt, bei der dritten wurden die beiden Rohre verbunden, das Gas also verdünnt, und bei der vierten wurde ein anderes Gas zugelassen, bis Atmosphärendruck erreicht worden war.

Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung eines solchen Versuches mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, wo bei jedem besonderen Druck der Bolometerstreifen auf mehrere verschiedene Punkte in der Absorptionsbande bei $4,6 \mu$ eingestellt worden ist.

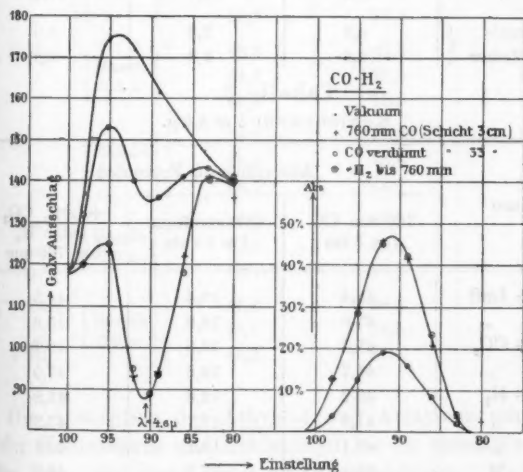


Fig. 1.

Um genauere Resultate zu erhalten, wurde jedoch meistens die Einstellung des Bolometerstreifens nicht geändert, sondern alle Bestimmungen desselben Versuches für einen einzigen Punkt der Bande ausgeführt. Folgende Tabellen zeigen einige Resultate, die mit verschiedenen Gasen in dieser Weise erhalten sind. Die Werte der ersten Tabelle, die für Kohlensäure, sind jedoch nicht mit dem Spektrobolometer erhalten, sondern hier ist die totale Absorption bestimmt worden.

Tabelle 1.
Kohlensäure.

Strahlen- quelle	Absorption in Prozenten		
	760 mm CO ₂ Schicht 3 cm	CO ₂ verdünnt Schicht 33 cm	+ Luft oder H ₂ bis 760 mm
Bunsen- flamme	26,2	19,8	26,9
	25,7	19,1	25,1
	24,1	18,3	24,8
	27,9	21,4	27,6
	28,2	21,3	28,7
	25,2	18,4	25,2
	29,7	21,5	28,2
Nernst- vorwärmer	28,2	20,7	27,9
	4,9	2,8	5,0
	4,0	2,3	3,8

Tabelle 2.
Kohlenoxyd; $\lambda = 4,6 \mu$.

Gase	Absorption in Prozenten		
	760 mm CO $l = 3$ cm	CO verdünnt $l = 33$ cm	+ Luft, CO ₂ oder H ₂ bis 760 mm
CO + Luft	43,4	16,4	44,5
" "	47,0	18,9	45,6
" + CO ₂	47,2	18,5	49,7
" "	44,7	16,6	47,0
" + H ₂	40,2	12,6	41,8
" "	47,9	17,7	47,5
" "	48,1	18,1	48,1
" "	48,4	17,3	48,2
" "	48,7	17,7	48,9

Wenn in Tab. 2 Kohlensäure zur Druckerhöhung benutzt worden ist, ist der letzte Absorptionswert einige Prozent höher als der ursprüngliche ausgefallen, was darauf beruht, daß hier die Absorption der Kohlensäure hinzugekommen ist, für die sich bei der bei diesen Versuchen angewandten Einstellung des Bolometerstreifens der Betrag von 2,2 Proz. ergeben hat.

Daß die Absorptionswerte in den verschiedenen Versuchen etwas verschieden ausgefallen sind, hat seine Ursache darin, daß der Bolometerstreifen nicht immer mit derselben Präzision auf den Punkt maximaler Absorption eingestellt worden ist.

Tabelle 3.

Methan, Äthylen und Acetylen.

Gase	λ	Absorption in Prozenten		
		760 mm Gas $l = 3 \text{ cm}$	Gas verdünnt $l = 33 \text{ cm}$	+ Luft oder H_2 bis 760 mm
CH_4 + Luft	Bande $3,3 \mu$	31,4	16,6	30,1
" "		32,5	17,9	31,3
" + H_2		31,6	17,0	30,5
" "		28,9	17,4	28,0
" "		29,2	17,4	28,3
C_2H_4 + H_2	Bande $3,3 \mu$	39,3	31,8	40,1
" "		44,6	35,4	45,2
" "		40,9	30,8	40,1
" "	Bande $5,3 \mu$	24,1	16,9	23,8
" "		23,4	18,6	23,4
" "		26,2	20,7	26,9
" "	Bande $7,0 \mu$	37,8	27,8	36,5
" "		47,2	35,5	48,5
" "		48,4	37,5	50,7
C_2H_2 + Luft	Bande $3,0 \mu$	41,3	28,6	40,8
" "		43,1	28,9	42,8
" + H_2		41,3	27,0	41,1

Die Absorption des Äthylens und Acetylens scheint wie die der Kohlensäure und Kohlenoxyd bis zu einem Druck von 1 Atm. nur von dem Gesamtdruck abzuhängen. Methan hat dagegen nicht sein ursprüngliches Absorptionsvermögen zurück-

erhalten, sondern der letzte Wert ist immer ungefähr 1 Proz. niedriger als der erste ausgefallen.

Tabelle 4.
Ammoniakgas.

λ	Anfangsdruck	Absorption in Prozenten		
		Anfangsdruck $l = 3 \text{ cm}$	H_2N verdünnt $l = 33 \text{ cm}$	+ H_2 bis 760 mm
3,0 μ	680 mm	16,3	12,5	15,2
"	690 "	15,6	12,2	15,8
"	690 "	11,8	9,7	12,0
6,3 μ	760 "	48,4	34,0	45,9
"	760 "	42,9	28,3	38,7
"	700 "	31,3	23,1	29,7
"	655 "	30,7	21,4	27,9

Tabelle 5.
Äther und Methyläther.

Gas	λ	Anfangsdruck	Absorption in Prozenten		
			Anfangsdruck $l = 3 \text{ cm}$	verd. Gas $l = 33 \text{ m}$	+ H_2 bis 760 mm
Äther	3,45 μ	60 mm	47,8	48,1	47,5
"	"	20 "	17,2	16,6	16,0
"	"	10 "	8,2	8,0	8,6
"	"	10 "	10,4	9,9	10,4
Methyläther	"	130 "	44,9	45,0	44,9
"	"	20 "	23,8	22,6	23,6
"	"	20 "	13,6	12,6	11,8
"	"	13 "	13,4	13,5	13,3
"	5,1 μ	760 "	33,9	33,1	33,1
"	"	95 "	5,3	5,6	5,0
"	6,9 μ	50 "	23,5	20,1	22,1
"	"	30 "	13,4	12,9	11,8

In Tab. 4 sind die Anfangsdrucke oft etwas niedriger als 1 Atm. Die ersten und letzten Werte sind darum nicht ohne weiteres vergleichbar. Andere Versuche haben jedoch ergeben,

daß die Zunahme der Absorption des Ammoniaks zwischen 650 und 760 mm bei $\lambda = 3,0 \mu$ sehr unbedeutend ist (vgl. Fig. 3). Die Absorption sollte danach bei $3,0 \mu$ von dem Partialdruck unabhängig sein, nicht aber bei $6,3 \mu$.

Das Ammoniakgas ist bei der Herstellung und Einleitung in das Absorptionsrohr mit mehr oder weniger Luft verunreinigt worden, warum die Absorptionswerte in den verschiedenen Versuchen sehr verschieden sind.

Den in Tab. 5 angeführten Ergebnissen nach zu urteilen, ist die Absorption des Ätherdampfes und Methyläthers zwischen den Drucken 1 und 760 mm von dem Druck unabhängig. In den beiden letzten Versuchen mit Äther ist zwar die Absorption für den niedrigsten Druck etwas geringer, der Unterschied ist aber so klein, daß er in den Bereich der Fehlergrenzen fällt.

Die vorigen Versuche haben nur die Änderung der Absorption zwischen den Drucken 1 und $\frac{1}{11}$ Atm. ermittelt. Um das Verhalten zwischen Absorption und Druck näher verfolgen zu können, wurden auch viele Versuche in der Weise ausgeführt, daß, nachdem zuerst die Absorption für das absorbierende Gas allein bei einem ziemlich niedrigen Druck bestimmt worden war, Wasserstoff, Sauerstoff oder Luft eingelassen wurde, wonach eine Anzahl neuer Bestimmungen bei mehreren verschiedenen Drucken bis hinauf zu 1 oder 5 Atm. gemacht wurden.

Tab. 6 gibt die Resultate für Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Tabelle 6.

Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
18 mm CO	4,8	55 mm CO	9,2	500 mm CO	67,4
+ H ₂ bis 100 mm	8,2	+ H ₂ bis 150 mm	15,0	250 „ CO	43,0
„ 200 „	9,4	„ 300 „	22,2	+ H ₂ bis 500 mm	55,4
„ 410 „	13,7	„ 1 Atm.	31,7	„ 780 „	63,3
„ 1 Atm.	16,8	„ 2 „	43,2	„ 2 Atm.	73,7
„ 2 „	22,0	„ 3 „	48,9	„ 3 „	77,4
„ 3 „	25,7	„ 4 „	53,1	„ 4 „	81,0
„ 4 „	27,7	„ 5 „	56,5	„ 5 „	82,5
„ 5 „	28,4				

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
200 mm CO	29,3	760 mm CO	80,1	880 mm CO	60,1
+ H ₂ bis 1 Atm.	49,2	+ H ₂ bis 2 Atm.	85,7	+ H ₂ bis 1 Atm.	71,7
" 2 "	62,3	" 3 "	87,7	" 2 "	80,9
" 3 "	67,8	" 4 "	88,8	" 3 "	84,1
" 4 "	73,8	" 5 "	89,5	" 4 "	86,9
				" 5 "	87,9
20 mm CO	3,1	100 mm CO	18,9	30 mm CO	7,0
+ H ₂ bis 100 mm	10,8	+ H ₂ bis 250 mm	28,2	+ H ₂ bis 200 mm	12,7
" 810 "	20,3	" 800 "	43,3	" 1 Atm.	23,8
" 2 Atm.	26,5	" 2 Atm.	54,2	" 2 "	31,9
" 3 "	30,3	" 3 "	59,6	" 3 "	38,3
" 4 "	33,9	" 4 "	64,3	" 4 "	41,4
" 5 "	35,2	" 5 "	67,9	" 5 "	44,8

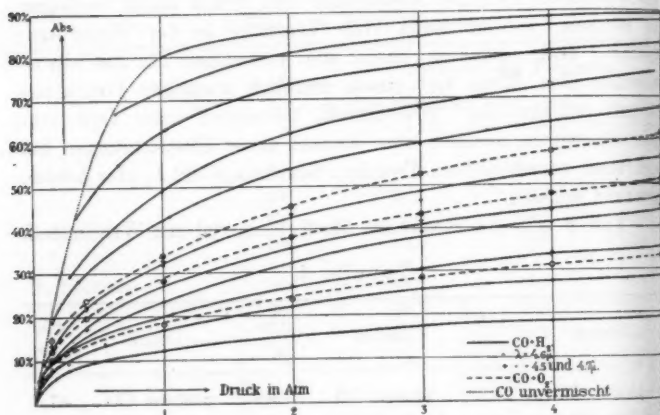


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung sämtlicher Resultate für Kohlenoxyd. Jede Kurve stellt die Absorption einer konstanten Menge Kohlenoxyd dar, dessen Gesamtdruck durch Zusatz von Wasserstoff oder Sauerstoff variiert worden ist. Die meisten Kurven sind für den Punkt maximaler Absorption

(4,6 μ) erhalten, zwei (die mit + bezeichneten) jedoch für eine Einstellung, ungefähr 4,5 und 4,7 μ entsprechend. Diese letzteren haben ganz dasselbe Aussehen wie die ersteren, woraus hervorgeht, daß die Bande sich nicht merkbar mit dem Druck verschiebt.

Die Zunahme der Absorption mit dem Druck ist für Kohlenoxyd so bedeutend, daß man fast den Eindruck erhält, daß die Absorption bei einer Verdoppelung des Druckes mittels Zuführung von Wasserstoff in derselben Weise zunimmt wie bei einer Verdoppelung der Menge des absorbierenden Gases bei konstantem Druck. Der Absorptionskoeffizient wäre dann dem Gesamtdruck proportional, und man erhielte, wenn man unvermishtes Kohlenoxyd anwendete, d. h. wenn man die Menge Kohlenoxyd gleichzeitig mit dem Druck vermehrte, dasselbe Gesetz, wie es von Janssen¹⁾ für einige der Sauerstoffbanden im sichtbaren Spektrum gefunden worden ist, nämlich Proportionalität der Absorption mit dem *Quadrat* des Druckes.

Daß dieses Gesetz indessen für Kohlenoxyd nur bei sehr niedrigen Drucken gelten kann, sieht man, wenn man die Kurven in Fig. 2 mit einer Kurve für konstanten Gesamtdruck vergleicht. Diese letztere kann man dadurch erhalten, daß man als Ordinaten die Absorptionswerte aus Fig. 2 für einen konstanten Gesamtdruck von z. B. 1 Atm. und als Abszissen die entsprechenden Partialdrucke, d. h. die Mengen Kohlenoxyd abträgt. Der Vergleich der Kurven ergibt, daß die Zunahme der Absorption mit dem Gesamtdruck allzu rasch abnimmt, als daß das oben erwähnte Gesetz gelten könnte.

Gilt dies für Kohlenoxyd, so gilt es in noch höherem Grade für die anderen Gase, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, die eine Zusammenstellung der „Druckkurven“ der verschiedenen Gase bietet. Diese Kurven sind mit verschiedenen Absorptionsröhren erhalten, da aber die Länge der absorbierenden Schicht keinen Einfluß auf das Aussehen der Kurven hat, gewährt Fig. 3 eine gute Übersicht über das Verhalten zwischen Absorption und Gesamtdruck bei den verschiedenen Gasen. Wie man sieht, ist die Zunahme der Absorption bei niedrigen

1) J. Janssen, Compt. rend. 106. p. 1118. 1888.

Drucken im allgemeinen sehr stark, nimmt aber für die meisten Gase schon bei Drucken unter 1 Atm. so schnell ab, daß man glauben muß, daß die Absorption ziemlich bald einen Maximalwert erreicht und dann trotz Erhöhung des Druckes konstant bleibt. Ein solcher Maximalwert wird in der Tat von einigen der Gase schon bei den hier angewandten Drucken erreicht.

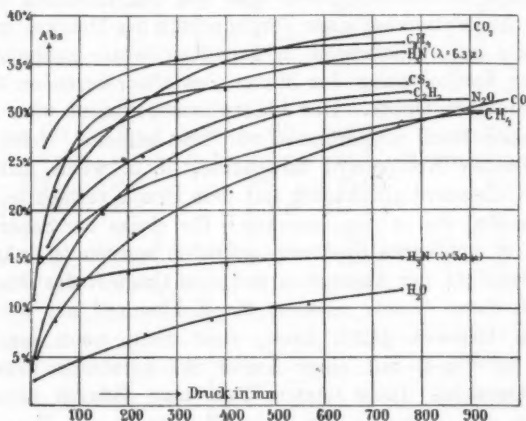


Fig. 3.

So nimmt z. B. die Absorption des Schwefelkohlenstoffs nur bis zu einem Druck von ungefähr 500 mm zu, die des Stickstoffoxyduls bis zu ungefähr 1 Atm. Die Zunahme der Absorption für Kohlensäure ist zwischen 1 und 5 Atm. sehr klein, während sie für Methan wie für Kohlenoxyd noch bei 5 Atm. ziemlich bedeutend ist.

Wäre der Absorptionskoeffizient bei niedrigen Drucken dem Gesamtdruck proportional, so müßte hieraus folgen, daß die Absorption einer konstanten Menge absorbierenden Gases nach Null hin mit dem Drucke abnimmt, d. h. daß die Gase erst durch Druck ihr Absorptionsvermögen erhalten. Dies scheint wirklich bei einigen Gasen, wie z. B. Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul, der Fall zu sein, läßt sich aber nicht von allen sagen. Sofern nicht die Druckkurven für Methan und Ammoniak bei noch niedrigeren Drucken als den hier an-

gewandten bedeutend rascher sinken, als man auf Grund der vorliegenden Resultate zu erwarten Anlaß hat, müssen diese Gase eine ziemlich beträchtliche Absorption haben, wie sehr auch der Druck abnimmt (vgl. Fig. 3).

Ist der Einfluß des Druckes verschieden auf verschiedene Gase, so scheint er dagegen der gleiche auf die verschiedenen Absorptionsbanden bei ein und demselben Gase zu sein. Wie Versuche ergeben haben, gilt dies wenigstens für die Banden der Kohlensäure bei $2,7$ und $4,3\mu$, für die Banden des Stickstoffoxyduls bei $4,0$ und $4,45\mu$, für die des Schwefelkohlenstoffs bei $4,6$ und $6,7\mu$ und für die des Äthylens bei $3,3$, $5,3$ und $7,0\mu$. Eine Ausnahme macht das Ammoniak, bei welchem die Absorption bei $6,3\mu$ nicht in derselben Weise wie bei $3,0\mu$ zunimmt (vgl. Fig. 3). Da Coblentz¹⁾ bei Ammoniak mehrere Serien Absorptionsbanden gefunden hat, so ist es ja möglich, daß die verschiedenen Serien verschiedenen Molekülen entsprechen und sich daher dem Druck gegenüber verschieden verhalten.

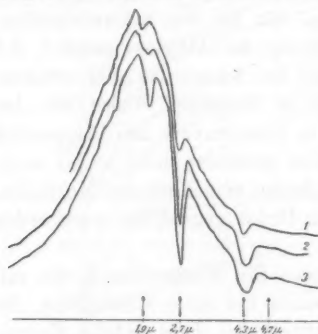
Fig. 3 zeigt auch eine Kurve für Wasserdampf, die mit dem 150 cm langen Absorptionsrohr bei einer Einstellung, die ungefähr $2,7\mu$ entspricht, erhalten ist. Drei solche Kurven liegen vor, die miteinander gut übereinstimmen. Da aber bei diesen Versuchen der Galvanometerausgleich bei der letzten Bestimmung mit evakuiertem Rohr immer etwas niedriger ausfiel als bei der ersten, ist es wohl möglich, daß die Zunahme der Absorption des Wasserdampfes nicht ganz so groß ist, wie die Figur es anzeigt. Daß die Absorption des Wasserdampfes mit dem Druck bedeutend zunimmt, geht indessen auch daraus hervor, daß, während feuchte Luft, die mittels Kalihydrats von Kohlensäure befreit war, bei atmosphärischem Druck 15 Proz. absorbierte, Wasserdampf von 9 mm Druck nur eine Absorption von 3 Proz. ergab.

Wie oben erwähnt, nimmt die Absorption der Kohlensäure zwischen den Drucken 1 und 5 Atm. sowohl bei $4,3$ als bei $2,7\mu$ mit dem Gesamtdruck sehr wenig zu, eine Tatsache, die Verwunderung erwecken muß, da ja nach den Unter-

1) W. W. Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra, p. 53 u. 179. 1905.

suchungen von Ångström und Koch bei unvermischter Kohlensäure die totale Absorption zwischen den Drucken 1—8 Atm. um durchschnittlich 6 Proz. für jede Druckerhöhung um 1 Atm. zunimmt. Dieser Widerspruch gab zu einer genaueren Untersuchung der Kohlensäure bei höheren Drucken und Dichten Anlaß.

Mit dem selbstregistrierenden Galvanometer wurden die Absorptionsspektren unvermischter Kohlensäure in dem 20 cm langen Absorptionsrohr bei den Drucken 1 und 4,5 Atm. registriert.



1. Vakuum, 2. 1 Atm. CO_2 ,
3. 4,5 Atm. CO_2 .

Fig. 4.

Eines von den drei Spektrobogrammen, die aufgenommen wurden, ist in Fig. 4 reproduziert. Es zeigt außer den beiden bekannten Absorptionsbanden der Kohlensäure noch zwei andere bei ungefähr 1,9 und 4,7 μ . Die erste von dieser tritt schon bei 1 Atm. deutlich hervor, während die letzte noch bei 4,5 Atm. Druck so wenig merkbar ist, daß man glauben könnte, sie rühre von einer zufälligen Störung des Galvanometers her, wenn

sie sich nicht auf allen drei Platten an derselben Stelle wiederfände.

Ob auch diese neuen Banden der Kohlensäure angehören oder ob sie auf einer Verunreinigung derselben beruhen, ist schwer zu entscheiden. Was die Bande bei 1,9 μ betrifft, ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß sie zur Kohlensäure gehört, da es sich bei Versuchen zeigte, daß aus reinem Marmor und Salzsäure frisch hergestellte Kohlensäure dieselbe Absorption in diesem Teil des Spektrums ergab wie die Kohlensäure aus dem Stahlzylinder. Feuchte Luft gab bei derselben Einstellung keine merkbare Absorption, weshalb die Bande mit Sicherheit nicht dem Wasserdampf angehört.

Welches auch der Ursprung der Banden ist, so muß man annehmen, daß sie sich auch in den oben erwähnten Unter-

suchungen von Schaefer geltend gemacht haben, obgleich sie dort mit den Banden bei 2,7 und 4,3 μ . zusammengefloßen sind. Nur dies kann nämlich die große Ausbreitung erklären, die Schaefer für diese letztere Bande bei höherem Druck gefunden hat; eine Ausbreitung, von welcher man in Fig. 4 sehr wenig sieht.

Die Bande bei 4,3 μ wurde nun in gewöhnlicher Weise genauer untersucht. Hierbei wurde die Absorption unvermischter Kohlensäure in sieben verschiedenen Punkten der Bande bei Drucken von 50 mm bis zu 5 Atm. bestimmt. Alle Bestimmungen für ein und denselben Punkt wurden nacheinander gemacht, ohne die Einstellung des Bolometerstreifens zu ändern. Die Resultate sind in Tab. 7 eingeführt und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.

Druck	Abs. in %				Druck	Abs. in %			
	99	101	103	105		105	97	95	100
5 Atm. CO ₂	85,8	81,8	56,2	34,2	5 Atm. CO ₂	—	66,1	39,0	84,9
3,5 „ „	84,2	76,2	47,8	27,0	3,5 „ „	—	63,9	36,1	84,0
2 „ „	80,5	67,8	35,8	18,9	2 „ „	18,1	60,0	33,6	78,6
1 „ „	74,9	58,8	25,7	11,2	1 „ „	12,1	53,6	26,6	72,3
365 mm „	62,3	51,7	19,1	6,7	500 mm „	8,5	46,6	22,1	—
125 „ „	41,7	39,6	13,1	5,5	300 „ „	7,1	37,8	16,4	58,0
50 „ „	26,5	30,0	8,7	3,6	100 „ „	4,5	21,4	7,5	39,5

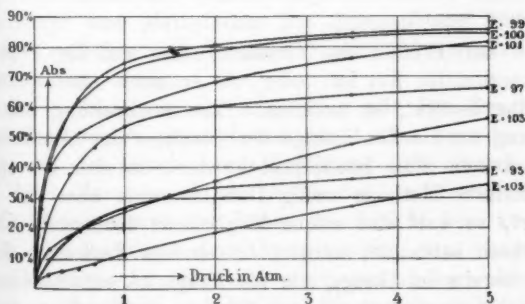


Fig. 5.

Die Zahlen am Rande der Figur geben die Einstellung des Bolometerstreifens in Skalenteilen an, wobei 95 ungefähr $4,5 \mu$, 105 $4,1 \mu$ entspricht.

Mit Hilfe der Kurven in Fig.-5 kann man die Absorptionsbande für jeden beliebigen Druck bis zu 5 Atm. zeichnen. Tut man dies für einige verschiedene Drucke, so findet man, daß die Bande sich erst nach *größeren* Wellenlängen, bei höheren Drucken (über 1 Atm.) aber nach *kürzeren* Wellenlängen hin ausbreitet.

Versuche haben gezeigt, daß die erstere Ausbreitung ebensogut durch eine vermehrte Menge Kohlensäure bei konstantem Druck wie durch Erhöhung des Druckes mittels Wasserstoffs oder Zusammenpressung der Kohlensäure bewirkt wird. Es muß darum angenommen werden, daß diese Ausbreitung nur eine scheinbare ist, die ihre Ursache in der Asymmetrie der Bande hat. Die Ausbreitung nach kürzeren Wellenlängen hin hat sich dagegen nur bei größerer *Dichte* der Kohlensäure gezeigt, und hier liegt die Ursache zu der bedeutenden Zunahme der Absorption bei höheren Drucken, wie sie Ångström und Koch bei unvermischter Kohlensäure gefunden haben, und welche man nicht durch Erhöhung des Druckes mittels Wasserstoffs hervorbringen kann.

Was die Bande bei $2,7 \mu$ betrifft, so ist auch diese unsymmetrisch und nach größeren Wellenlängen hin abgeschattiert. Eine Ausbreitung der Bande nach kürzeren Wellenlängen hin bei größerer Dichte der Kohlensäure ist hier nicht wahrgenommen worden.

Ob der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Absorption nur quantitativer Art ist, oder ob er auch eine qualitative Änderung bewirkt, ist unsicher. Eine Ausbreitung oder Verschiebung der Banden infolge der Zunahme des *Gesamtdruckes* ist in keinem Fall beobachtet worden, da aber die spektrobolometrische Methode wenig Detailkenntnis über die Bande gewährt, so darf eine solche Möglichkeit doch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden. Besondere Versuche sind indessen bereits im Gange, um die Frage zu entscheiden, Versuche, die zwar noch nicht befriedigende Resultate ergeben, aber doch so viel gezeigt haben, daß, wenn sich die Absorp-

tion auf Grund des Gesamtdruckes qualitativ ändert, diese Änderung jedenfalls ziemlich unbedeutend ist.

Der Einfluß der Dichte auf die Absorption kann durch eine Aggregation der absorbierenden Moleküle erklärt werden. Eine Änderung der Absorption, die ebensogut durch Erhöhung des Gesamtdruckes mittels eines indifferenten Gases bewirkt wird, kann aber nicht in einer solchen Aggregation ihre Ursache haben, sondern hier muß man annehmen, daß *dieselbe Art* Moleküle bei verschiedenen Drucken eine verschieden starke Absorption ausübt. Die Ursache zu dieser Abweichung von dem Beerschen Gesetz ist wahrscheinlich in den Zusammenstößen der Moleküle zu suchen. Daß diese letzteren einen Einfluß auf die Absorption ausüben, ist ja auch nur das, was man erwarten muß, wenn man an der allgemeinen Annahme festhält, daß es erst die Molekularstöße sind, die eine Umwandlung der absorbierten Energie in translatorische Energie der Moleküle, d. h. in Wärme, ermöglichen.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen dürften folgende sein:

1. Das von Ångström gefundene Verhältnis, daß das Beersche Gesetz nicht für Gase gilt, sondern daß die Absorption für einige Gase in hohem Grade von dem Gesamtdruck abhängt, ist nunmehr für Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Schwefelkohlenstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, Ammoniak und Wasserdampf konstatiert worden. Bei Ätherdampf und Methyläther hat dagegen ein Einfluß des Druckes zwischen den Drucken 1 und 760 mm nicht beobachtet werden können.

2. Die Änderung der Absorption mit dem Druck ist im allgemeinen bis zu einem Druck von 1 Atm. dieselbe, gleichgültig, ob der Druck durch Zuführung eines fremden Gases oder durch Vermehrung der Dichte des absorbierenden Gases mittels Verminderung der Länge der Schicht bewirkt wird.

3. Die Zunahme der Absorption mit dem Gesamtdruck ist bei niedrigen Drucken sehr stark, nimmt dann aber schnell ab. Die Absorption scheint im allgemeinen bald ein Maximum zu erreichen, um dann konstant zu werden. Ein solches

Maximum wird z. B. von Schwefelkohlenstoff bei 400—500 mm, von Stickstoffoxydul bei 1 Atm. erreicht. Die Absorption bei Methan und Kohlenoxyd nimmt jedoch noch bei 5 Atm. zu.

4. Die Absorption bei einigen Gasen, wie z. B. Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul, scheint nach Null hin mit dem Drucke abzunehmen, während dies bei anderen, wie z. B. Methan und Ammoniak, nicht der Fall ist.

5. Die Änderung der Absorption auf Grund des Gesamtdruckes ist im allgemeinen bei ein und demselben Gase die gleiche in verschiedenen Banden.

6. Die Änderung der Absorption auf Grund des Gesamtdruckes ist, wenigstens der Hauptsache nach, nur quantitativer, nicht qualitativer Art.

7. In gewissen Fällen kann die Dichte des absorbierenden Gases noch einen anderen Einfluß auf die Absorption ausüben als den, der durch eine bloße Erhöhung des Gesamtdruckes ausgeübt wird. Es ist dies bei Kohlensäure in der Bande bei $4,3 \mu$ der Fall, die bei vermehrter Dichte sich nach kürzeren Wellenlängen hin ausbreitet, eine Ausbreitung, die jedoch erst bei Drucken über 1 Atm. bedeutend wird.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., April 1909.

(Eingegangen 22. Mai 1909.)

9. *Die Absorption von Kohlendioxyd
durch Kohle;
von Alexander E. M. Geddes.*

Es ist schon lange bekannt, daß Kohle, welche auf eine hohe Temperatur im Vakuum erhitzt worden ist, die Eigenschaft besitzt, große Gasmengen zu absorbieren. Diese Erscheinung ist Gegenstand von vielen Untersuchungen gewesen, besonders von Saussure¹⁾, Chappuis²⁾ und Kayser³⁾, und in neuer Zeit von Dewar⁴⁾ und Baerwald.⁵⁾ Der Hauptzweck dieser Untersuchungen war die Abhängigkeit der absorbierten Gasmenge von Temperatur und Druck klarzulegen. Kayser, Bunsen⁶⁾ und später P. Mülfarth⁷⁾ versuchten die Abhängigkeit der kondensierten Gasmenge von der absorbierten Fläche dadurch aufzufinden, daß sie Glasfäden als absorbierende oder vielmehr adsorbierende Substanz benutzten.

Im Jahre 1881 stellte Kayser das Adsorptionsgesetz auf

$$v = a + b \log p,$$

worin v die Anzahl Kubikzentimeter Gas, welche 1 ccm Kohle adsorbiert, und p den Druck in Millimeter Quecksilber bedeuten. a und b sind Konstanten, die von der Temperatur abhängen. „Mit Ausnahme der niedrigsten Drucke,“ sagt er, „stimmen die berechneten Werte mit den gefundenen bis auf einige Prozente überein.“ Es ist leicht einzusehen, warum dieses Gesetz bei sehr niedrigen Drucken nicht gelten kann, denn unter diesen Bedingungen wird $\log p$, und folglich auch die absorbierte Gasmenge v , sehr groß.

1) Saussure, Gilberts Ann. 47. 1814.

2) P. Chappuis, Wied. Ann. 12. p. 161. 1881.

3) H. Kayser, Wied. Ann. 12. p. 526. 1881.

4) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. p. 132. 1904.

5) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 23. p. 84. 1907.

6) R. Bunsen, Wied. Ann. 22. p. 145. 1884.

7) P. Mülfarth, Ann. d. Phys. 3. p. 328. 1900.

Die vorliegende Arbeit wurde daher unternommen, um erstens ein Gesetz aufzufinden, welches die Versuchsergebnisse besser decken sollte, und zweitens, um zu finden, ob der Vorgang ein umkehrbarer sei, d. h. ob das Gas von der Kohle durch einfache Druckverminderung vollständig aufgegeben werde.

Der endgültig benutzte Apparat war vollständig aus Glas, und bestand wesentlich aus fünf verschiedenen Teilen; alle Verbindungen waren von dem Lötrohr zusammengeblasen, mit Ausnahme derjenigen zwischen dem Kolben, welcher die Kohle enthielt, und dem übrigen Teil des Apparates. Dies war nicht zu vermeiden, da der Kolben aus Quarz, während der übrige Apparat aus gewöhnlichem Sodaglas bestand. An dieser Stelle diente als Verbindung ein Stück dicken Gummischlauches, welches mit Siegelack überzogen war. Diese Verbindung zeigte sich vollständig luftdicht, denn keine Druckänderung war am Manometer wahrzunehmen, wenn der Apparat leer gepumpt und einige Tage stehen gelassen wurde.

Die Quecksilberluftpumpe zum Entleeren des Apparates war angeschmolzen. Das so erhaltene Vakuum war äußerst gut. Die Pumpe wurde von Max Stuhl-Berlin gebaut.

Die fünf Teile des Apparates waren:

- I. ein Gasentwickler mit Trockeneinrichtung,
- II. ein Reservoir zum Sammeln des getrockneten Gases,
- III. eine kleine Kugel zum Messen der Gasmenge, die jedesmal in den absorbierenden Teil hineingeführt wurde,
- IV. ein Manometer mit verbundenem Barometerrohr zum Messen des Druckes,

V. die Absorptionskugel aus Quarz und die Glasverbindungsrohren.

Ausführliche Beschreibung des Apparates:

I. Ein Kippscher Apparat diente als Kohlendioxydentwickler, der mit dem Trockenapparat in Verbindung stand. Dieser bestand, der Reihe nach, aus 1. zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, 2. einer Chlorcalciumröhre, 3. einer Phosphorpentoxydröhre. Die Länge der beiden Röhren zusammen betrug etwa 1 m.

II. Das Gasreservoir war eine Kugel von 200—300 ccm Kapazität. Die Form zeigt Fig. 1. Das Gas von dem Trockenapparat tritt durch den Hahn *A* in die Kugel ein. Wenn *C*

voll ist, was das Manometer *G* zeigt, wird *A* geschlossen; dann steht das Quecksilber auf dem Niveau *EE*. Um das Eindringen der Außenluft in die Kugel durch die Gummiverbindung zu verhindern, wurden ein Kapillarröhrchen *B'* und ein Hahn *B* an die Kugelhöhre angeschmolzen. Dann kann das Quecksilber in die Kugel durch die Kapillare *B'* eintreten, während die Luft, die sich möglicherweise durch Eindringen zwischen Gummi und Glas sammeln kann, durch den Hahn *B* herausgetrieben werden kann.

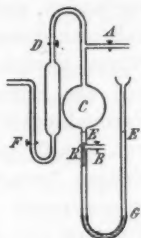


Fig. 1.

III. Die Meßkugel war bei *D* (vgl. Fig. 1) an dem Reservoir angeschmolzen, und stand in Verbindung damit durch den Hahn *D*. Am anderen Ende konnte die Meßkugel durch den Hahn *F* abgeschlossen werden, welcher mit einer Röhre in Verbindung steht, die zu dem Absorptionsteil des Apparates führt.

IV. Das Manometer zeigt Fig. 2. Das Barometerrohr *A* taucht in ein kleines Gefäß, welches in einem größeren Gefäß *B* liegt. Das kleine Gefäß hat den Zweck, das Eintreten von Luftblasen in das Barometerrohr zu verhindern, die möglicherweise durch die Gummiverbindung *C* hineindringen könnten. Durch den Hahn *E* kann man etwaige Luftblasen austreiben, die durch die Verbindung *D* in das Manometer gelangen. Das ganze Manometer war so an einem hölzernen Gestell befestigt, daß das Barometerrohr *A* senkrecht beweglich war. Auf diese Weise kann man das Quecksilber immer auf den Fixpunkt *F* bringen. Auf dem hölzernen Gestell längs des Barometerrohres war eine Skala so angebracht, daß man die Niveaudifferenz des Quecksilbers bei *F*, und im Barometerrohr mittels des Kathetometers sofort ablesen, und daher den Druck des sich im Apparat befindlichen Gases finden konnte.

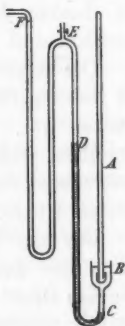


Fig. 2.

Die Volumina der verschiedenen Teile des Apparates wurden auf folgende Weise bestimmt. Das Volumen der Meßkugel (d. h. das Volumen *DF* in Fig. 1) wurde vor dem An-

schmelzen durch Auswägen mit Quecksilber gefunden. Dann wurden die verschiedenen Teile des Apparates miteinander verbunden, und die Meßkugel mit trockener Luft gefüllt. Darauf ließ man diese Luft sich in die vorher evakuierten Verbindungsröhren ausdehnen. Eine Ablesung des Druckes am Manometer und des Barometerstandes gestattete dann das Volumen der Verbindungsröhren auszurechnen. Nun wurde der Hahn C (vgl. Fig. 3) geöffnet, welcher die Absorptionskugel mit dem übrigen Apparat verbindet. Nach Ablesung des neuen Druckunterschiedes konnte man, mit Hilfe der Gasgesetze, das Volumen der Absorptionskugel ausrechnen.

Die zur Absorption benutzte Kohle war Kokosnußkohle. Um das spezifische Gewicht der Kohle zu bestimmen, wurde sie zu einem feinen Pulver zerrieben, gegläht, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, und in ein Wägelgläschen gebracht. Die Dichte wurde durch Wägung sowohl in absolutem Alkohol als in luftfreiem, destilliertem Wasser festgestellt. Es wurde darauf geachtet, genügende Zeit zur innigen Mischung der Flüssigkeit mit der Kohle zu geben. In den beiden Fällen war das spezifische Gewicht praktisch identisch und betrug im Mittel 2,545.

Die Absorptionskugel wurde dann entfernt, gewogen und mit Kohle gefüllt, welche nicht pulverförmig, sondern in kleinen Stücken war. Die Kugel wurde wieder gewogen und in genau derselben Stellung mit dem Apparat wieder verbunden. Der Unterschied der beiden Wägungen gab das Gewicht der benutzten Kohle.

Um die Kohle von Luft und Feuchtigkeit zu befreien, wurde der ganze Apparat evakuiert, die Absorptionskugel in einen Ofen gestellt und erhitzt, und die so abgegebene Luft mit der Pumpe entfernt. Die Kugel wurde 6—7 Stunden im Ofen gelassen, um sicher zu gehen, daß alle Luft entfernt sein sollte. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur hoch genug war, um die letzten Gasspuren frei zu machen, aber doch nicht so hoch, um die Kugel zu erweichen.

Um die Temperatur der Kugel während der Versuche konstant zu halten, wurde ein Thermostat mit elektrisch betriebenen Rührwerk benutzt. Die so erhaltene Temperatur blieb innerhalb $\frac{2}{10}^{\circ}$ C. konstant.

Fig. 3 zeigt die verschiedenen Teile des Apparates, deren Volumina bekannt sein mußten.

Das Volumen zwischen den Hähnen <i>A</i> , <i>B</i>	= 14,247 ccm
Das Volumen zwischen den Hähnen <i>B</i> , <i>C</i> , <i>D</i> und dem Quecksilberniveau im Manometer	= 20,316 ccm
Das Volumen der leeren Kugel <i>E</i>	= 29,774 ccm
Das Gewicht der in Kugel <i>E</i> enthaltenen Kohle	= 16,555 g
Das spezifische Gewicht der Kohle	= 2,545 g
Daher ist das von der Kohle eingenommene Volumen	= 6,504 ccm
und das übrige Volumen der Kugel <i>E</i>	= 23,270 ccm

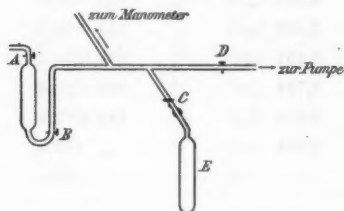


Fig. 3.

Versuchsverfahren. Sobald alles Gas von der Kohle durch Erhitzen und Evakuieren entfernt worden war, wurde der Hahn *C* (Fig. 3) geschlossen. Der übrige Apparat wurde dann mehrere Male mit CO_2 ausgewaschen, um sicher zu gehen, daß keine Spuren fremder Gase im Apparat geblieben waren. Das höchste von der Pumpe zu erhaltene Vakuum wurde dann erzielt, und die Hähne *B* und *D* geschlossen. Nun wurde das Gas von dem Reservoir in *AB* durch *A* hineingelassen, das Manometer am Reservoir reguliert, um das Gas in *AB* auf Atmosphärendruck zu bringen, und *A* geschlossen. Darauf wurde *B* geöffnet, so daß das Gas sich in die Kugel *E* und die Verbindungsrohre ausdehnen konnte. Obgleich die Absorption zuerst ziemlich schnell vor sich geht, bedarf es zur vollständigen Absorption einer gewissen Zeit. Es wurde experimentell gefunden, daß nach 24 Stunden die Absorption eine fast vollständige war. Für die Absorption jedes hineingeführten Volumens wurde daher ein Tag gegeben, worauf der Druck am Manometer abgelesen wurde.

Tabelle I.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle	Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle
22	1,998 cem	543	9,936 cem
70	3,767 „	577	10,184 „
115	5,270 „	603	10,420 „
211	6,038 „	619	10,680 „
276	6,865 „	637	10,857 „
329	7,643 „	654	11,040 „
393	8,151 „	670,5	11,155 „
437	8,704 „	683	11,252 „
470	9,210 „	689,5	11,408 „
511	9,534 „		

Tab. I zeigt die von einem Kubikzentimeter Kohle absorbierte Menge CO₂ und den entsprechenden Druck in Millimeter Quecksilber bei 14° C.

Um zu lernen, ob der Vorgang ein reversibler sei, wurde der Hahn *C* (Fig. 3) bei dem Druck 689,5 mm geschlossen und der Apparat evakuiert. Darauf wurde *D* geschlossen und *C* geöffnet, um das Gas sich ausdehnen zu lassen. Für jede Ausdehnung wurde dieselbe Zeit gegeben, als für die Absorptionen gegeben worden war. Tab. Ia zeigt die Drucke und die entsprechenden von der Kohle zurückgehaltenen Gas-mengen bei 14° C.

Ein Vergleich der beiden Tabb. I und Ia zeigt, daß das Gas durch einfache Druckverminderung nicht vollständig abgegeben, sondern daß eine beträchtliche Menge von der Kohle zurückgehalten wird. Um zu finden, ob diese zurückbleibende Menge durch ein höheres Vakuum zu entfernen wäre, wurde der Druck während 7 Tagen allmählich von 12 mm (Tab. Ia) bis zu 4 mm Hg vermindert. Bei diesem Druck hielt jedes Kubikzentimeter Kohle noch 2,053 cem Gas zurück. Bei 14° C. ist daher der Vorgang nur teilweise reversibel.

Tabelle Ia.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO ₂ von 1 cem Kohle zurückgehalten	Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO ₂ von 1 cem Kohle zurückgehalten
689,5	11,408 cem	36,5	3,866 cem
433,5	9,687 „	33,5	3,648 „
285	8,286 „	31,0	3,442 „
195,5	7,320 „	27,0	3,271 „
141	6,585 „	25,5	3,095 „
105,5	6,008 „	24,0	2,936 „
85,5	5,502 „	20,0	2,815 „
75	5,023 „	18,5	2,691 „
59,5	4,676 „	16,5	2,585 „
49,5	4,374 „	14,5	2,493 „
43,5	4,093 „	12	2,428 „

Die nächste Versuchstemperatur war 31° C. Diese Temperatur wurde gewählt, um zu sehen, ob in der Nähe der kritischen Temperatur irgend ein besonderes Verhalten zu beobachten wäre. Bevor das CO₂ wieder in Berührung mit der Kohle kam, wurde diese 6—7 Stunden im Ofen geglüht, und das so abgegebene Gas vollständig abgepumpt. Das Verfahren war genau dasselbe wie bei 14° C. Tab. II enthält die Resultate bei 31° C.

Tabelle II.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle	Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle
41,5	1,653 cem	453	6,368 cem
120	2,916 „	534	7,117 „
194	3,952 „	602	7,602 „
276	4,683 „	678	8,239 „
340	5,383 „	698	8,604 „
405	5,889 „	713	8,870 „

Wie bei 14°C. , so auch bei 31°C. wurde die Reversibilität des Vorganges untersucht. Das Resultat war dasselbe, wie Tab. IIa zeigt.

Der Ausdehnungsraum war hier nicht so groß wie bei 14°C. , da der Teil AB (Fig. 3) abgeschlossen war. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß man eine größere Anzahl Ablesungen bei höheren Drucken erhalten konnte. Die Versuchszahlen der beiden Tabellen deuten kein eigentümliches Verhalten bei dieser Temperatur an.

Tabelle IIa.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO_2 von 1 ccm Kohle zurückgehalten	Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO_2 von 1 ccm Kohle zurückgehalten
713	8,870 ccm	55,5	3,914 ccm
498,5	7,798 „	47	3,758 „
360	6,903 „	39	3,634 „
268,5	6,210 „	33,5	3,522 „
205,5	5,647 „	29,5	3,419 „
156,5	5,219 „	25,5	3,332 „
122,5	4,868 „	23,5	3,244 „
99,5	4,562 „	20,0	3,177 „
82	4,302 „	17,5	3,117 „
67,5	4,089 „		

Um das Verhalten des Gases oberhalb der kritischen Temperatur zu studieren, wurde für die nächste Versuchsreihe die Temperatur 35°C. gewählt. Wie bei 31°C. wurde die Kugel erhitzt und vollständig ausgepumpt, bevor man das CO_2 eintreten ließ. Tab. III gibt die Resultate für die Absorption bei 35°C. wieder. Die Umkehrbarkeit des Vorganges bei 35°C. wurde auch untersucht. Tab. IIIa gibt die Resultate wieder. Der Ausdehnungsraum war derselbe wie bei 31°C.

Tabelle III.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle	Druck in mm Hg	Gesamtmenge von CO ₂ , absorbiert von 1 cem Kohle
50	1,662 cem	601	7,030 cem
132	2,825 „	626	7,226 „
215,5	3,731 „	647	7,405 „
288,5	4,489 „	668,5	7,505 „
356,5	5,077 „	680	7,593 „
417,5	5,507 „	686,5	7,733 „
465,5	5,918 „	700	7,802 „
506	6,276 „	704,5	7,871 „
546	6,509 „	710	7,942 „
569,5	6,824 „	715	7,984 „

Tabelle IIIa.

Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO ₂ von 1 cem Kohle zurückgehalten	Druck in mm Hg	Gesamtmenge CO ₂ von 1 cem Kohle zurückgehalten
715	7,984 cem	67	3,327 cem
494	6,927 „	56	3,160 „
352,5	6,091 „	47,5	3,002 „
261,5	5,409 „	40	2,871 „
200	4,881 „	34,5	2,754 „
156	4,437 „	29,5	2,655 „
123	4,079 „	25,5	2,569 „
98,5	3,682 „	24,5	2,475 „
79,5	3,548 „	20,0	2,415 „

Das gleiche Resultat wird hier erhalten, wie in den beiden früheren Fällen. Eine gewisse Menge Gas wird von der Kohle zurückgehalten. Daher fallen die Absorptions- und die Ausdehnungskurven nicht zusammen.

Alle in den sechs Tabellen gegebenen Volumina sind auf 760 mm Druck und 14° C. reduziert.

Die in Tab. I, II, III gegebenen Zahlen wurden zunächst auf Millimeterpapier als Kurven, mit Abszissen als Volumina und Ordinaten als Drucke aufgezeichnet. Die so erhaltenen

Punkte lagen alle auf ähnlichen Kurven. Die Übereinstimmung der Punkte mit der Kurve war so gut, besonders bei 31°C . und 35°C ., daß man auf irgend ein Absorptionsgesetz schließen mußte. Das Kaysersche Gesetz

$$v = a + b \log p$$

wurde unzulänglich gefunden. Die Änderung der ursprünglichen Form der Kurve aber gab Veranlassung zur Idee, anstatt Drucke und Volumina deren Logarithmen als Ordinaten bzw. Abszissen zu gebrauchen. Die so erhaltenen Punkte lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, auf einer ganz geraden Linie. Um diese Aufzeichnungsmethode zu erleichtern, ist logarithmisches Papier gebraucht worden, mit befriedigenden Resultaten. Das Gesetz muß daher der Form sein

$$y = a x^n,$$

wo y die von einem Kubikzentimeter Kohle absorbierten Kubikzentimeter CO_2 , und x den Druck in Zentimeter Quecksilber bedeuten. a ist eine Konstante, deren Größe von dem Schnittpunkt der y -Achse mit der Linie gegeben wird. n ist auch eine Konstante, die von der Neigung der Linie abhängt, da $n = \tan\{\text{Neigung}\}$ ist. Denn wenn wir die Logarithmen von beiden Seiten der Gleichung nehmen

$$y = a x^n,$$

oder

$$v = a p^n,$$

wo v und p Volumen und Druck bedeuten, haben wir

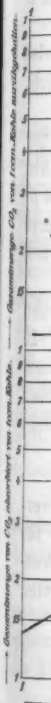
$$\log v = n \log p + \log a,$$

oder

$$(I) \quad z = n \xi + c,$$

welche die Gleichung einer geraden Linie ist. n ist die Tangente der Neigung und c die Konstante für die betrachtete Temperatur.

Die in Tab. I, II und III gegebenen Volumina und Drucke sind auf logarithmisches Papier aufgezeichnet worden. Fig. 4 zeigt die Kurven. Die Abszissen stellen die Drucke in Zentimeter Quecksilber, und die Ordinaten die Volumina in Kubikzentimeter dar. Die drei geraden Linien in Fig. 4



entsprechen den Temperaturen 14°C. , 31°C. und 35°C. Die Werte für die Tangenten der Neigung der drei Linien sind

$$n_{14} = 0,498,$$

$$n_{31} = 0,570,$$

$$n_{35} = 0,588.$$

Fig. 5.

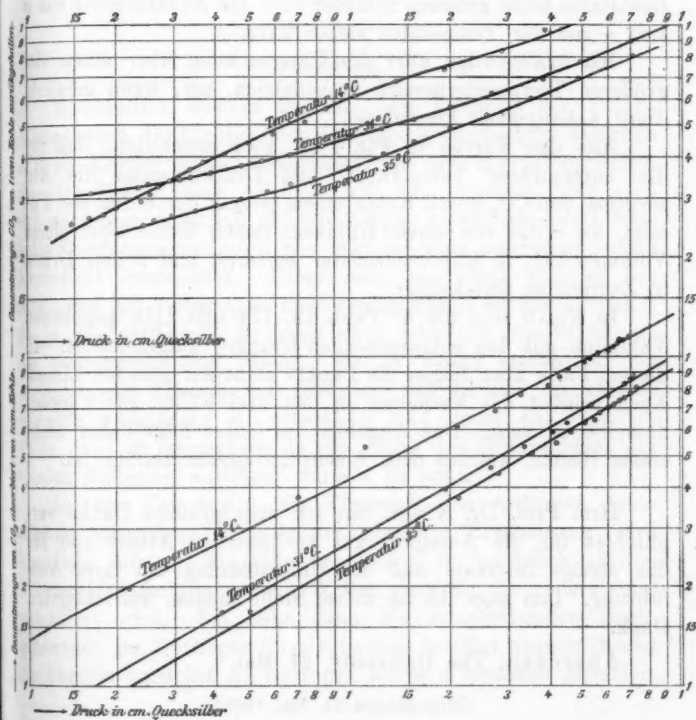


Fig. 4.

Aus Fig. 4 kann man auch die Werte von a für die drei Linien finden. Zwei von den Linien schneiden die y - oder x -Achse unterhalb des Anfangspunktes. Das zeigt, daß $\log a$

negativ ist, oder mit anderen Worten, daß a ein Bruch ist. Die Werte von c in Gleichung (I), wie sie Fig. 4 gibt, sind:

$$c_{14} = \log_{10} a_{14} = \log_{10} 1,356,$$

$$c_{31} = \log_{10} a_{31} = \log_{10} 0,740,$$

$$c_{35} = \log_{10} a_{35} = \log_{10} 0,629.$$

Man erhält so drei Werte für a und n . Der Temperaturbereich ist aber sehr begrenzt, so daß man aus diesen Resultaten keine genauen Schlüsse über die Abhängigkeit von a und n von der Temperatur ziehen kann.

Ich beabsichtige aber die Untersuchung über einen viel größeren Temperaturbereich auszudehnen, um, wenn möglich, diese Abhängigkeit klarzulegen.

Aus den Kurven in Fig. 4 ist aber ersichtlich, daß für die untersuchten Temperatur- und Druckbereiche die Absorption von CO_2 durch Kohle einem Gesetz der Form $v = ap^n$ folgt, wo v das von einem Kubikzentimeter Kohle absorbierte Volumen CO_2 in Kubikzentimeter bedeutet und p den Druck in Zentimeter Quecksilber.

In Fig. 5 sind die in Tab. Ia, IIa und IIIa gegebenen Volumina mit den entsprechenden Drucken aufgezeichnet. In diesem Falle aber liegen die Punkte nicht auf geraden Linien. Auch scheint das Verhalten in den drei Fällen nicht genau dasselbe zu sein. Das Abgeben des Gases folgt daher nicht einem Gesetz, welches dem Absorptionsgesetz ähnlich ist.

Hrn. Prof. Dr. Niven bin ich zum größten Danke verpflichtet für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für das stetige Interesse und die Unterstützung bei ihrer Ausführung. Ihm sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Aberdeen, The University, 21. Mai.

(Eingegangen 24. Mai 1909.)

10. *Über die Reflexion des Lichtes an natürlich
aktiven Körpern;
von K. Försterling.*

(Auszug aus einer Göttinger Dissertation.)

Einleitung.

Bekanntlich besteht zwischen der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes beim Durchgang durch einen natürlich aktiven Körper große Ähnlichkeit mit dem magnetooptischen Faradayeffekt. Diese Analogie läßt nun vermuten, daß auch das an einem natürlich aktiven Körper reflektierte Licht ähnliche Erscheinungen zeigt, wie man sie beim magnetooptischen Kerreffekt beobachtet. Diese dem Kerreffekt analoge Erscheinung hat bisher noch nicht nachgewiesen werden können¹⁾, da ja die natürliche Drehung stets sehr viel kleiner ist als die magnetische des Eisens. Hr. W. Voigt stellte mir die Aufgabe, die Theorie der Reflexion des Lichtes an aktiven Körpern vollständig zu entwickeln und dabei auf singuläre Fälle, wie sie vermutlich in der Nähe des Grenzwinkels der totalen Reflexion auftreten würden, zu achten.

In der Tat ergibt die Theorie²⁾ das Auftreten eines solchen singulären Falles; die gesuchte Erscheinung wird merklich, solange die eine der beiden im natürlich aktiven Körper sich fortpflanzenden Wellen partiell, die andere total reflektiert wird. Ich habe dann die entsprechenden Beobachtungen im Göttinger Physikalischen Institut angestellt und die Theorie zunächst an isotropen Körpern bestätigt gefunden.

1) K. Schmidt, Wied. Ann. 29. p. 451. 1886; W. Voigt, Wied. Ann. 30. p. 190. 1887; P. Drude, Göttinger Nachr. p. 406. 1892; vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Physik: Optik p. 1343.

2) Die Folgerung, daß an einem aktiven Körper elliptisch polarisiertes Licht reflektiert wird, wenn linear polarisiertes einfällt, ist aus älteren Theorien bereits abgeleitet (vgl. P. Drude, l. c.).

Bei einachsigen aktiven Kristallen bleiben die Formeln den für isotrope Körper geltenden im wesentlichen gleich, falls die optische Achse in der Schnittlinie von Grenzebene und Einfallsebene liegt; hier hat sich auch die analoge Erscheinung gezeigt. Außerdem läßt die Theorie eine eigenartige Erscheinung dann erwarten, wenn die Achse in der Grenzebene liegt, aber aus der Einfallsebene abweicht; auch diese ließ sich in den wesentlichen Zügen durch die (hier schwierigere) Beobachtung bestätigen.

Hrn. W. Voigt, der mir zu der Arbeit die Apparate des Göttinger Instituts zur Verfügung stellte, bin ich für sein Interesse und seine Hilfe sehr dankbar.

I. Schwingungsform der magnetischen Feldstärke in einachsigen enantiomorphen Kristallen.

Werden mit

- $K(X, Y, Z)$ die elektrischen Feldstärken,
 $R(A, B, C)$ die magnetischen Feldstärken,
 $K(\Xi, H, Z)$ die elektrischen Polarisationen,
 $P(A, B, \Gamma)$ die magnetischen Polarisationen,

mit v die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, und wird der Differentialquotient nach der Zeit einer Größe φ in φ' abgekürzt, so sind die Maxwellschen Gleichungen

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} A' = v \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Xi' = v \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z} \right), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array} \right.$$

Nach dem Ansatz von W. Voigt¹⁾ bestehen nun zwischen den Feldstärken und Polarisationen in einem aktiven Kristall folgende Beziehungen:

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 18. p. 645. 1905 und Wied. Ann. 69. p. 301. 1899.

zu machen durch passende Wahl des Koordinatensystems. Demgemäß ist in die Gleichung (1) und (2) als Lösung

$$e^{i v \left(t - \frac{a x + c z}{\omega} \right)}$$

einzuführen, wenn $v = 2\pi/\tau$ die Frequenz der Schwingung bedeutet. Die Gleichungen (1) und (2) heißen dann, wenn $v/\omega = n$:

$$(3) \quad \begin{cases} \Xi = +ncB, & H = -ncA + naC, & Z = -naB, \\ A = -ncY, & B = +ncX - naZ, & \Gamma = +naY, \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} X = \Xi \Theta_{11} + H \Theta_{12} + Z \Theta_{13} + i(A d_{11} + B d_{12} + \Gamma d_{13}), \\ Y = \Xi \Theta_{12} + H \Theta_{22} + Z \Theta_{23} + i(A d_{12} + B d_{22} + \Gamma d_{23}), \\ Z = \Xi \Theta_{13} + H \Theta_{23} + Z \Theta_{33} + i(A d_{13} + B d_{23} + \Gamma d_{33}), \\ A = A - i(\Xi d_{11} + H d_{12} + Z d_{13}), \\ B = B - i(\Xi d_{12} + H d_{22} + Z d_{23}), \\ C = \Gamma - i(\Xi d_{13} + H d_{23} + Z d_{33}). \end{cases}$$

Eliminiert man aus (3) und (4) die elektrischen und magnetischen Polarisationen und dann die elektrischen Feldstärken, so erhält man:

$$(5) \quad \begin{cases} A \{1 - n^2 c^2 \Theta_{22}\} = \{n^2 ac \Theta_{23} - n^2 c^2 \Theta_{12} - in(cd_{22} + cd_{11} - ad_{13})\} B \\ \quad - \{n^2 ac \Theta_{22} + in(cd_{23} + ad_{12})\} C, \\ B \{1 - n^2 c^2 \Theta_{11} + 2n^2 ac \Theta_{13} - n^2 a^2 \Theta_{33}\} \\ \quad = \{n^2 ca \Theta_{23} - n^2 c^2 \Theta_{12} + in(cd_{11} - ad_{13} + cd_{22})\} A \\ \quad + \{n^2 ca \Theta_{12} - n^2 a^2 \Theta_{23} + in(cd_{13} - ad_{22} - ad_{33})\} C, \\ C \{1 - n^2 a^2 \Theta_{22}\} = + \{n^2 ca \Theta_{12} - n^2 a^2 \Theta_{23} + in(ad_{22} + ad_{33} - cd_{13})\} B \\ \quad - \{n^2 ca \Theta_{23} - in(ad_{12} + cd_{23})\} A. \end{cases}$$

Man erkennt, daß man aus den letzten drei Gleichungen n , A/C , A/B berechnen kann. Die Gleichung für n führt aber auf eine Gleichung sechsten Grades. Wenn man indessen in Gliedern von der Ordnung d_{hk} die Doppelbrechung, falls die Differenz der Brechungsindizes als Faktor auftritt, vernachlässigt, so kann man mit Hilfe der Beziehungen

$$aA + c\Gamma = 0$$

leicht zeigen, daß man zu einer biquadratischen Gleichung für n gelangt.

Die allgemeinen Formeln wirklich hinschreiben, wäre sehr kompliziert. Es sollen vielmehr später die aufgestellten Gleichungen in speziellen Fällen entwickelt werden. Es mag jetzt angenommen werden, daß die Lösungen $n^{(1)}$ und $n^{(2)}$ und die Amplitudenverhältnisse A/C , A/B gefunden sind, nachdem die aus den Grenzbedingungen folgenden Werte (9) für c und a in (5) eingeführt sind.

II. Formeln für die reflektierten Amplituden.

§ 1. Die Grenzbedingungen.

Das in I. gebrauchte Koordinatensystem war nur dadurch bestimmt, daß $b = 0$ war. Man erfüllt diese Bedingung, indem man die XZ -Ebene als Einfallsebene wählt. Weiter soll noch verfügt werden, daß die XY -Ebene mit der Grenzebene zusammenfällt. Das Achsenkreuz der Θ_{hk} (und d_{hk}) sei ganz beliebig. Der im allgemeinen komplexe Brechungswinkel sei χ , dann ist $c = \cos \chi$, $a = \sin \chi$.

Zur Behandlung des Reflexionsproblems wollen wir jetzt die Amplituden nach ihrer Lage zur Einfallsebene unterscheiden. Sei also \mathfrak{D}_p die Komponente der magnetischen Feldstärke \parallel , \mathfrak{D}_s diejenige \perp zur Einfallsebene.

Da nun, wie schon bemerkt, die Polarisationen und nicht die Feldstärken transversal schwingen, so ist \mathfrak{D}_p nicht transversal. Der komplexe Winkel, um den \mathfrak{D}_p aus der transversalen Lage abweicht, sei g , und es werde $\cos g$ in ϱ , $\sin g$ in σ abgekürzt. Dann gilt:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} -\mathfrak{D}_p \sigma &= \mathfrak{D}_p \cos(90 + g) = aA + cC \\ &= -in(ac[d_{11}B - d_{12}A + d_{23}C - d_{33}B] \\ &\quad + a^2[d_{12}C - d_{13}B] \\ &\quad + c^2[d_{13}B - d_{23}A]). \end{aligned} \right.$$

Nach Fig. 1 gilt, falls $\cos(\chi + g)$ mit c , $\sin(\chi + g)$ mit a bezeichnet ist:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \mathfrak{D}_p c = \mathfrak{D}_p(c\varrho - a\sigma), \\ B &= \mathfrak{D}_s, \\ -C &= \mathfrak{D}_p a = \mathfrak{D}_p(a\varrho - c\sigma). \end{aligned} \right.$$

Die beiden Medien, die bei der Reflexion in Frage kommen, sollen durch die unteren Indizes 1 und 2 unterschieden werden. Das Medium (1) sei durchsichtig, isotrop und nicht aktiv. Ist φ der Einfallswinkel, so ist $\cos \varphi = c_1$, $\sin \varphi = a_1$. Im ersten Medium treten zwei Wellen auf: die einfallende und die reflektierte. Die Wellen sollen durch obere

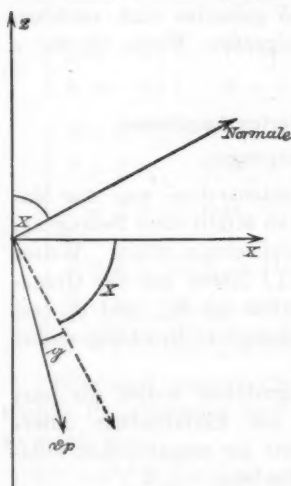


Fig. 1.

Indizes unterschieden werden, z. B. $c_1^{(r)}$ ist der Richtungskosinus der Normale der reflektierten Welle gegen die Z-Achse. Das zweite Medium sei ein aktiver Kristall, der eventuell auch absorbieren kann. In ihm pflanzen sich zwei Wellen fort. Sie mögen durch die oberen Indizes 1 und 2 unterschieden werden.

Als Grenzbedingungen kann man nach der elektromagnetischen Lichttheorie verlangen, daß die beiden tangentiellen magnetischen Feldstärken, die normale magnetische Polarisation, und die tangentielle elektrische Feldstärke \parallel der Einfallsebene stetig durch die Grenze gehen.

Für die magnetischen Feldstärken führt man Ausdrücke von der Form

$$\mathfrak{D}_p = D_p e^{i\mathfrak{X}}, \quad \mathfrak{X} = v \left(t - \frac{ax + cx}{\omega} \right)$$

ein, wobei dann D_p die komplexe Amplitude der Schwingung bedeutet, und entsprechende Ausdrücke für \mathfrak{D}_s , \mathfrak{E}_p , \mathfrak{E}_s , \mathfrak{H}_p , \mathfrak{H}_s (wobei \mathfrak{E}_p , \mathfrak{E}_s , \mathfrak{H}_p , \mathfrak{H}_s analoge Bedeutung wie \mathfrak{D}_p und \mathfrak{D}_s haben), nach dem Schema:

$$(8) \quad \begin{cases} A_1^{(e)} = c_1^{(e)} E_p e^{i\mathfrak{X}_1^{(e)}}, \\ B_1^{(e)} = E_s e^{i\mathfrak{X}_1^{(e)}}, \\ C_1^{(e)} = -a_1^{(e)} E_p e^{i\mathfrak{X}_1^{(e)}} \text{ usw.} \end{cases}$$

Dann folgt bekanntlich, daß:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1. \quad \nu \text{ für alle Wellen dasselbe ist,} \\ 2. \quad \frac{a_1^{(e)}}{\omega_1} = \frac{a_1^{(r)}}{\omega_1} = \frac{a_2^{(h)}}{\omega_2^{(h)}}, \\ 3. \quad c_1^{(e)} = -c_1^{(r)}. \end{array} \right.$$

Vernachlässigt man wieder in den Faktoren der d_{hk} die Doppelbrechung und führt hier einen Mittelwert

$$\frac{n_2^{(1)} - n_2^{(2)}}{2} = \bar{n}_2, \quad \frac{c_2^{(1)} - c_2^{(2)}}{2} = \bar{c}_2 \text{ usw.}$$

ein, so erhält man für die Amplituden folgende Grenzbedingungen:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha) \quad (E_p - R_p) c_1 = c_2^{(1)} D_p^{(1)} - c_2^{(2)} D_p^{(2)}, \\ \beta) \quad E_s + R_s = D_s^{(1)} + D_s^{(2)}, \\ \gamma) \quad (E_p + R_p) a_1 = n_2^{(1)} D_p^{(1)} + n_2^{(2)} D_p^{(2)} \\ \quad \quad \quad - i \bar{n}_2 [\bar{c}_2 d_{13} - \bar{a}_2 d_{33}] (D_s^{(1)} + D_s^{(2)}) \\ \quad \quad \quad - d_{23} (D_p^{(1)} + D_p^{(2)}), \\ \delta) \quad (E_s - R_s) c_1 n_1 \Theta = n_2^{(1)} [\Theta_{11} c_2^{(1)} - \Theta_{13} a_2^{(1)}] D_s^{(1)} \\ \quad \quad \quad - n_2^{(1)} \varrho_2^{(1)} \Theta_{12} D_p^{(1)} \\ \quad \quad \quad + n_2^{(2)} [\Theta_{11} c_2^{(2)} - \Theta_{13} a_2^{(2)}] D_s^{(2)} - n_2^{(2)} \varrho_2^{(2)} \Theta_{12} D_p^{(2)} \\ \quad \quad \quad + i [\bar{c}_2 d_{11} - \bar{a}_2 d_{13}] (D_p^{(1)} + D_p^{(2)}) + d_{12} (D_s^{(1)} + D_s^{(2)}). \end{array} \right.$$

§ 2. Die reflektierten Amplituden.

Aus den Grenzbedingungen (10) kann man allgemein R_p und R_s berechnen. Wir wollen indessen von den allgemeinen Formeln absehen und nur R_p für $E_p = 0$ (was wir mit $[R_p]$ bezeichnen wollen) und R_s für $E_s = 0$ ($[R_s]$) berechnen.

Wir denken uns die Werte für

$$\frac{D_s^{(1)}}{D_p^{(1)}} = \mu^{(1)}, \quad \frac{D_p^{(2)}}{D_s^{(2)}} = \mu^{(2)}$$

aus (6) ausgerechnet. Über die Zuordnung der Indizes 1 und 2 zum ordentlichen und außerordentlichen Strahl verfügen wir noch nichts.

Wir eliminieren zunächst aus $\alpha)$ und $\gamma)$ R_p , aus $\beta)$ und $\delta)$ R_s und erhalten:

$$(11) \quad 2 c_1 a_1 E_p = D_p^{(1)} p^{(1)} + D_p^{(2)} p^{(2)},$$

$$(12) \quad 2 c_1 n \Theta E_s = D_p^{(1)} q^{(1)} + D_p^{(2)} q^{(2)},$$

wobei gesetzt ist:

$$\begin{aligned} p^{(1)} &= a_1 c_2^{(1)} + c_1 (a_2^{(1)} - i \bar{n}_2 \{ [\bar{c}_2 d_{13} - \bar{a}_2 d_{33}] \mu^{(1)} - d_{23} \}), \\ p^{(2)} &= a_1 c_2^{(2)} + c_1 (a_2^{(2)} - i \bar{n}_2 \{ [\bar{c}_2 d_{13} - \bar{a}_2 d_{33}] \frac{1}{\mu^{(2)}} - d_{23} \}), \\ q^{(1)} &= \Theta n_1 c_1 \mu^{(1)} + n_2^{(1)} [\Theta_{11} c_2^{(1)} - \Theta_{13} a_2^{(1)}] \mu^{(1)} - n_2^{(1)} \varrho_2^{(1)} \Theta_{12} \\ &\quad + i [\bar{c}_2 d_{11} - \bar{a}_2 d_{13} + d_{12} \mu^{(1)}], \\ q^{(2)} &= \Theta n_1 c_1 \frac{1}{\mu^{(2)}} + n_2^{(2)} [\Theta_{11} c_2^{(2)} - \Theta_{13} a_2^{(2)}] \frac{1}{\mu^{(2)}} - n_2^{(2)} \varrho_2^{(2)} \Theta_{12} \\ &\quad + i [\bar{c}_2 d_{11} - \bar{a}_2 d_{13} + d_{12} \frac{1}{\mu^{(2)}}]. \end{aligned}$$

Sei $E_p = 0$, so multiplizieren wir (11), (12) und α der Reihe nach mit:

$q^{(1)} c_2^{(2)} - c_2^{(1)} q^{(2)}$, $c_2^{(1)} p^{(2)} - p^{(1)} c_2^{(2)}$, $p^{(1)} q^{(2)} - q^{(1)} p^{(2)}$
und addieren die drei Gleichungen. Die Summe der rechten Seiten wird dann Null. Man erhält:

$$(13) \quad + [R_p] = 2 n_1 \Theta \frac{c_2^{(1)} p^{(2)} - p^{(1)} c_2^{(2)}}{p^{(1)} q^{(2)} - q^{(1)} p^{(2)}} E_s.$$

Sei $E_s = 0$, so multiplizieren wir (11), (12) und β der Reihe nach mit:

$\mu^{(1)} q^{(2)} - q^{(1)} \frac{1}{\mu^{(2)}}$, $p^{(1)} \frac{1}{\mu^{(2)}} - \mu^{(1)} p^{(2)}$, $q^{(1)} p^{(2)} - p^{(1)} q^{(2)}$
und addieren. Man erhält auf dieselbe Weise wie oben:

$$(14) \quad - [R_s] = 2 c_1 a_1 \frac{\mu^{(1)} q^{(2)} - q^{(1)} \frac{1}{\mu^{(2)}}}{q^{(1)} p^{(2)} - p^{(1)} q^{(2)}} E_p.$$

Die allgemeinen Formeln sind ersichtlich recht kompliziert. Wir wenden uns jetzt zu speziellen Fällen.

III. Isotrope durchsichtige Körper.

§ 1. Fortpflanzung von ebenen Lichtwellen in isotropen aktiven Körpern.

Für isotrope Körper ist $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$, $d_1 = d_2 = d$. Es ist also:

$\mathfrak{D}_p \sin g = a A + c C = (a A + c \Gamma) - i d (a \Xi + c Z) = 0$,
da die beiden Klammern einzeln Null sind.

In isotropen aktiven Körpern schwingen also die magnetischen Feldstärken transversal — bei inhomogenen Wellen natürlich in den komplexen Richtungskosinus.

Die Gleichungen (5) gehen mit Benutzung von $a A + c C = 0$ und nach Einführung von D_p und D_s über in:

$$\begin{aligned} D_p [1 - n^2 \Theta] &= -2 i n d D_s, \\ D_s [1 - n^2 \Theta] &= +2 i n d D_p. \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$(15) \quad \frac{D_s}{D_p} = \pm i.$$

Also: homogene und nicht homogene Wellen sind zirkularpolarisiert.

Die Brechungsindizes sind gegeben durch:

$$n^{(h)2} = \frac{1}{\Theta} \pm 2 \frac{n d}{\Theta}.$$

Setzt man $\sqrt{1/\Theta} = n$, $n^2 d = \vartheta$, so seien die Indizes festgelegt durch:

$$\begin{aligned} n^{(1)} &= n + \vartheta, \\ n^{(2)} &= n - \vartheta. \end{aligned}$$

Dann bestimmt sich das Vorzeichen in (16) für positive d :

$$(16) \quad \begin{cases} D_s^{(1)} = -i D_p^{(1)} \text{ (da } [1 - n_2^{(1)2} \Theta] < 0), \\ D_s^{(2)} = +i D_p^{(2)}. \end{cases}$$

§ 2. Die Amplituden $[R_s]$ und $[R_p]$.

Die Formeln für $[R_s]$ und $[R_p]$ ergeben sich sofort aus (13) und (14). Die Formeln werden besonders einfach, wenn c_1 oder $c_2^{(h)}$ groß ist neben ϑ und $c_3^{(1)} - c_2^{(2)}$ usw. Um zunächst eine Übersicht zu gewinnen, soll für den Augenblick angenommen werden, daß dies der Fall ist. Dann wird, wenn c_2 , a_2 Mittelwerte aus $c_2^{(1)}$ und $c_2^{(2)}$ usw. bedeuten, und wenn $n_2^{(h)}/n_1 = n^{(h)}$ gesetzt ist, der Nenner, da im Zähler nur sehr kleine Größen stehen und wir uns auf Größen erster Ordnung beschränken:

$$-i 2 \frac{a_1}{n^2} \{c_2 n + c_1\} \{c_1 + c_2 n\}, \quad n = \frac{n_2^{(1)} + n_2^{(2)}}{2}.$$

Man hat zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Nähe des Grenzwinkels der totalen Reflexion ist ausgeschlossen. Man kann dann die Mittelwerte in folgender Weise bilden:

$$\begin{aligned} a_2^{(1)} &= a_2 \frac{n_2}{n_1^{(1)}} = a_2 \left[1 - \frac{\vartheta_2}{n_2} \right], & a_2^{(2)} &= a_2 \left[1 + \frac{\vartheta_2}{n_2} \right], \\ c_2^{(1)} &= \sqrt{1 - \frac{a_1^2}{n_1^{(1)2}}} = c_2 \left[1 + \frac{a_2^2}{c_2^2} \frac{\vartheta_2}{n_2} \right], & c_2^{(2)} &= c_2 \left[1 - \frac{a_2^2}{c_2^2} \frac{\vartheta_2}{n_2} \right]. \end{aligned}$$

Man erhält dann¹⁾:

$$- [R_p] = [R_s] = + \frac{2 i c_1 \frac{a_2^2}{c_2} \vartheta}{(c_1 n + c_2)(c_2 n + c_1)}, \quad \vartheta = \frac{\vartheta_2}{n_1}.$$

Man erkennt, daß in diesem Falle die $[R_s]$ und $[R_p]$ von der Ordnung ϑ , die entsprechende Intensität also von der Ordnung ϑ^2 ist. Das stärkste Drehungsvermögen zeigt Zinnober. Für ihn ist ϑ etwa = 0,00033, also $\vartheta^2 = 0,000001$. Man sieht ein, daß kaum Hoffnung ist, diese geringe Intensität nachzuweisen. In der Tat blieben Versuche von P. Drude erfolglos.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Faktoren von ϑ verschwinden — der aktive Körper sich also wie ein gewöhnlicher Körper verhält —, wenn $a_2 = 0$ ist, also bei senkrechter Inzidenz. Dies ist ein Unterschied zwischen der Erscheinung, welche das an *natürlich* aktiven Körpern reflektierte Licht bietet, und dem Kerreffekt, der ja gerade bei senkrechter Inzidenz am besten beobachtbar ist. Wie man leicht nachrechnen kann, kommt dieser Unterschied durch das Auftreten der magnetischen Teilpolarisationen in dem Ansatz von W. Voigt für natürlich aktive Körper, welche im Ansatz für den Kerreffekt aus der Elektronentheorie nicht auftreten.

2. Wir betrachten nun die Umgebung des Grenzwinkels der totalen Reflexion. Dann ist für $c_2^{(1)}$ oder $c_2^{(2)} = 0$

$$c_2^{(1)} - c_2^{(2)} = 2 \frac{a_1}{n} \sqrt{\frac{\vartheta}{n}}.$$

1) Die vollständigen Formeln würden sein:

$$R_p = \frac{c_1 - c_2 n}{c_1 + c_2 n} E_p - i \frac{2 \frac{a_2^2}{c_2} \vartheta c_1}{(c_1 n + c_2)(c_2 n + c_1)} E_s,$$

$$R_s = \frac{c_1 n - c_2}{c_1 n + c_2} E_s + i \frac{2 \frac{a_2^2}{c_2} \vartheta c_1}{(c_1 n + c_2)(c_2 n + c_1)} E_p.$$

Fällt z. B. eine zirkularpolarisierte (z. B. $E_s = -i E_p$) Welle senkrecht auf einen aktiven Körper, in dem die entsprechend polarisierte Welle dieselbe Geschwindigkeit hat ($n_1 = n_2^{(u)}$), so ist der reflektierte Bruchteil:

$$R_p = \frac{\vartheta}{2} E_p, \quad R_s = i \frac{\vartheta}{2} E_p.$$

Die reflektierte Welle ist also keineswegs = 0, sondern ist wieder zirkularpolarisiert, und zwar im entgegengesetzten Sinne ($R_p = +i R_s$).

Hier tritt also in dem Zähler der Formeln (13) und (14) schon ein Glied von der Ordnung $\sqrt{\vartheta}$ auf. Wir vernachlässigen also jetzt bereits d neben 1 und erhalten:¹⁾

$$[R_p] = + i \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(2)}}{c_1} E_s,$$

$$[R_s] = - i \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(2)}}{c_1} E_p.$$

Man erkennt, daß für kleine c_1 die Verhältnisse besonders günstig sind. Hier wird also die Beobachtung einzusetzen haben.

§ 3. Problem für die Beobachtung bei isotropen Körpern.

Wir sahen im vorigen Paragraphen, daß der Fall $c_3^{(h)}$ nahezu Null bei großen Einfallswinkeln, die aber bei der Entwicklung bisher ausgeschlossen waren, der aussichtsreichste ist. Ihn wollen wir jetzt diskutieren. Wir beschränken uns wieder auf Glieder erster Ordnung und erhalten aus (13) und (14):

$$(17) \quad \begin{aligned} [R_p]_{E_s=1} &= - [R_s]_{E_p=1} = \\ &= \frac{2 i c_1 a_1 n (c_3^{(1)} - c_3^{(2)})}{2 c_1^2 n + (c_2^{(1)} + c_2^{(2)}) (c_1 n + c_1) + 2 c_2^{(1)} c_2^{(2)} n}. \end{aligned}$$

Damit nun der Grenzwinkel erst bei großem Einfallswinkel erreicht wird, muß n nahezu 1 sein. Wir werden daher in Annäherung $n=1$, $a_1=1$ setzen dürfen. Man erhält dann:

$$(18) \quad [R_p]_{E_s=1} = - [R_s]_{E_p=1} = \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(2)}}{c_1 + c_2^{(1)} + c_2^{(2)} + \frac{c_2^{(1)} c_2^{(2)}}{c_1}} = p + i q.$$

Die reflektierte Intensität J der gesuchten Amplitude ist dann gegeben durch $p^2 + q^2$. Wir wollen nun annehmen, daß c_1 konstant ist, n aber wenig variiert, und wollen den Verlauf von J verfolgen. Wie man sieht, nimmt der absolute Betrag des Zählers zu, wenn man sich vom Gebiet der partiellen Reflexion dem Grenzwinkel $c_3^{(2)}=0$ nähert, er bleibt konstant

1) Die vollständigen Formeln sind jetzt:

$$R_p = \left(1 - \frac{c_2^{(1)} + c_2^{(2)}}{c_1} n \right) E_p + i \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(2)}}{c_1} E_s,$$

$$R_s = \left(1 - \frac{c_2^{(1)} - c_2^{(2)}}{c_1 n} \right) E_s - i \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(2)}}{c_1} E_p.$$

zwischen $c_2^{(2)} = 0$ und $c_2^{(1)} = 0$, nimmt aber dann im Gebiete der totalen Reflexion wieder ab.

Ebenso erkennt man, daß der Nenner abnimmt, wenn man sich $c_2^{(2)} = 0$ im Gebiete der partiellen oder $c_2^{(1)} = 0$ im Gebiete der totalen Reflexion *beider* Strahlen nähert. Bei Annäherung an das durch $c_2^{(2)} = 0$ und $c_2^{(1)} = 0$ begrenzte Gebiet nimmt also die Intensität stets rasch und stetig zu.

Zwischen $c_2^{(1)} = 0$ und $c_2^{(2)} = 0$ hat die Intensität, falls $c_1 < 2\sqrt{2}\vartheta$, ein Minimum. Den größten Wert erreicht die Intensität bei $c_2^{(1)} = 0$.

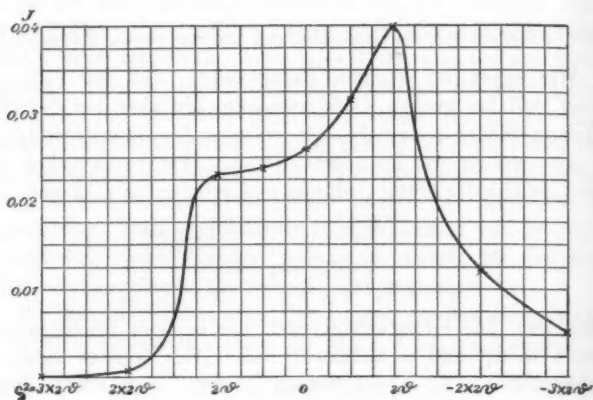


Fig. 2.

Für Natriumchlorat, das zu den Beobachtungen als isotroper Körper Verwendung fand, ist $n^{(2)} - n^{(1)} = 0,000007$, $c_2^{(1)}$ für $c_2^{(2)} = 0$ ist $= 0,0038$. Nimmt man den Einfallswinkel $= 88^\circ 50'$ — größer wird man ihn kaum praktisch brauchen können — so ist $c_1 = 0,02$. Man sieht, daß man hier $c_2^{(2)}$ neben c_1^2 weglassen kann. Dann tritt kein Minimum der Intensität auf. In diesem Fall ist die Intensität gegeben durch:

1. $c_2^{(1)}$ reell, $c_2^{(2)}$ reell: $J = \frac{(\gamma_2^{(1)} - \gamma_2^{(2)})^2}{c_1^2} \left\{ 1 - \frac{2(\gamma_2^{(1)} + \gamma_2^{(2)})}{c_1} \right\}$,
2. $c_2^{(1)}$ reell, $c_2^{(2)}$ imag.: $J = \frac{2(n^{(1)} - n^{(2)})}{c_1^2} \left\{ 1 - \frac{2\gamma_2^{(1)}}{c_1} \right\}$,
3. $c_2^{(1)}$ imag., $c_2^{(2)}$ imag.: $J = \frac{(\gamma_2^{(2)} - \gamma_2^{(1)})^2}{c_1^2}$.

Dieser zuletzt erwähnte Fall ist in Fig. 2 dargestellt, indem $c_2^{(2)} = \pm \sqrt{c_2^2 \pm 2\vartheta}$ gesetzt und c_2^2 als Abszisse, J als Ordinate gewählt ist.

IV. Ein spezieller Fall bei durchsichtigen Kristallen: die Achse liegt in der Grenzebene.¹⁾

§ 1. Gesetze für die Schwingungsform und den Brechungsindex.

Für Experimente besonders wichtig ist der Fall, daß die Achse in der (xy) Grenzebene liegt. Der Winkel, um den die

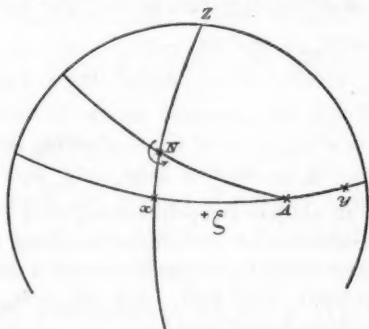


Fig. 3. N = Wellennormale. A = Achse.

Kristallachse in positivem Sinne gegen die X -Achse geneigt ist, sei ζ . Dann ist:

$$(19) \quad \begin{cases} \Theta_{11} = \Theta_1 \cos^2 \zeta + \Theta_2 \sin^2 \zeta, \\ \Theta_{22} = \Theta_1 \sin^2 \zeta + \Theta_2 \cos^2 \zeta, \\ \Theta_{33} = \Theta_2, \\ \Theta_{12} = + (\Theta_1 - \Theta_2) \frac{\sin 2\zeta}{2}, \\ \Theta_{13} = \Theta_{23} = 0. \end{cases}$$

Der Winkel ζ mag + gerechnet werden bei dem in Fig. 3 angegebenen Sinne um die Wellennormale. Analoges gilt für die d_{hk} .

Für diesen Fall läßt sich in der bisherigen Annäherung aus (5) und (6) leicht²⁾ die Relation:

$$aA + cC = 0$$

1) Der Fall, daß die Achse in der Einfallsebene liegt, ist in der Dissertation durchgeführt.

2) Der Gang der Rechnungen ist in der Dissertation näher ausgeführt.

gewinnen, mit deren Hilfe nach Einführung von \mathfrak{D}_p und \mathfrak{D}_s die Gleichungen (5) äquivalent werden mit:

$$\begin{aligned}\mathfrak{D}_p[1 - n^2 \Theta_{22}] &= -\mathfrak{D}_s[n^2 c \Theta_{12} + i n \{(d_{22} + d_{33}) + c^2(d_{11} - d_{33})\}], \\ \mathfrak{D}_s[1 - n^2 \Theta_{33} + n^2 c^2(\Theta_{33} - \Theta_{11})] \\ &= -\mathfrak{D}_p[n^2 c \Theta_{12} - i n \{(d_{22} + d_{33}) + c^2(d_{11} - d_{33})\}].\end{aligned}$$

Wir wollen nunmehr die Betrachtung auf die Nähe des Grenzwinkels beschränken, d. h. c^2 sehr klein annehmen, etwa von der Ordnung der Doppelbrechung. Dann erhält man:

$$(20) \quad \begin{cases} \mathfrak{D}_p[1 - n^2 \Theta_{22}] = -\mathfrak{D}_s[n^2 c \Theta_{12} + i n (d_{22} + d_{33})], \\ \mathfrak{D}_s[1 - n^2 \Theta_{33} + n^2 c^2(\Theta_{33} - \Theta_{11})] \\ \quad = -\mathfrak{D}_p[n^2 c \Theta_{12} - i n (d_{22} + d_{33})]. \end{cases}$$

Hieraus folgt:

$$(21) \quad \begin{cases} [1 - n^2 \Theta_{22}][1 - n^2 \Theta_{33} + n^2 c^2(\Theta_{33} - \Theta_{11})] \\ \quad = n^4 c^2 \Theta_{12}^2 + n^2 (d_{22} + d_{33})^2. \end{cases}$$

Bei nicht zu starker Doppelbrechung wird es erlaubt sein, für n in den Gliedern, wo die Doppelbrechung in der dritten Potenz als Faktor auftritt, einen Mittelwert \bar{n} zu setzen. Wir betrachten zunächst den Fall, daß $\Theta_{22} - \Theta_{33}$ groß neben $d_{22} + d_{33}$ ist. Dann erhält man:

$$(22) \quad \begin{cases} n_0^2 = \frac{1 + \bar{n}^2 c^2 (\Theta_{33} - \Theta_{11})}{\Theta_{33}} - \frac{d}{\Theta_{33} - \Theta_{22} - \bar{n}^2 \Theta_{22} c^2 (\Theta_{33} - \Theta_{11})} + \dots \\ n_e^2 = \frac{1}{\Theta_{22}} + \frac{d}{\Theta_{33} - \Theta_{22} - \bar{n}^2 \Theta_{22} c^2 (\Theta_{33} - \Theta_{11})} + \dots \end{cases}$$

Daß n_0 der Brechungsindex des ordentlichen, n_e den des außerordentlichen Strahles ist, sieht man am einfachsten, wenn man $c = 0$ und $(d_{22} + d_{33}) = 0$ setzt.

Für die Schwingungsform bekommt man aus (20) und (21) die Gesetze:

$$(23) \quad \left(\frac{\mathfrak{D}_p}{\mathfrak{D}_s} \right)_0 = \pm \frac{c \Theta_{12} + \frac{i}{\bar{n}} (d_{11} + d_{22})}{\Theta_{33} - \Theta_{22}}.$$

$$(24) \quad \left(\frac{\mathfrak{D}_s}{\mathfrak{D}_p} \right)_e = \pm \frac{c \Theta_{12} - \frac{i}{\bar{n}} (d_{22} + d_{33})}{\Theta_{33} - \Theta_{22}}.$$

Hierbei ist in der Schlußformel noch $c^2(\Theta_{33} - \Theta_{11})$, $c^2 \Theta_{12}$, $(d_{11} + d_{22})$ neben $(\Theta_{33} - \Theta_{11})$ weggelassen.

Das Vorzeichen in (23) und (24) bestimmt man durch Einsetzen von (22), (23) und (24) in (20). Für $\Theta_{33} > \Theta_{22}$ findet

man, daß $(\mathfrak{D}_p/\mathfrak{D}_s)_0$ mit dem negativen, $(\mathfrak{D}_s/\mathfrak{D}_p)_e$ mit dem positiven Vorzeichen zu nehmen ist.

Die Ausdrücke (23) und (24) kann man in folgender Weise umformen.

Es ist:

$$(25) \quad \frac{c \Theta_{12}}{\Theta_{33} - \Theta_{22}} = \frac{c (\Theta_1 - \Theta_2) \sin \zeta \cos \zeta}{\Theta_2 - \Theta_1 \sin^2 \zeta - \Theta_3 \cos^2 \zeta} = \frac{-c}{\operatorname{tg} \zeta}.$$

Daher haben wir zum Schluß die Gleichungen: ¹⁾

$$(26) \quad \begin{cases} \left(\frac{\mathfrak{D}_p}{\mathfrak{D}_s} \right)_0 = \frac{c_2^0}{\operatorname{tg} \zeta} - i \frac{d_{32} + d_{33}}{[\Theta_{33} - \Theta_{22}] \bar{n}_2}, \\ \left(\frac{\mathfrak{D}_s}{\mathfrak{D}_p} \right)_e = \frac{-c_2^e}{\operatorname{tg} \zeta} - i \frac{d_{32} + d_{33}}{[\Theta_{33} - \Theta_{22}] \bar{n}_2}, \end{cases}$$

wenn der Index (2) daran erinnert, daß die Formeln für das zweite Medium gelten.

Falls ζ sehr klein oder Null ist, so gilt in der bisherigen Annäherung nach (20) solange c^2 von der Ordnung d ist:

$$(27) \quad \begin{cases} \mathfrak{D}_p [1 - n^2 \Theta_2] = -\mathfrak{D}_s i \bar{n} 2 d_2, \\ \mathfrak{D}_s [1 - n^2 \Theta_2] = +\mathfrak{D}_p i \bar{n} 2 d_2. \end{cases}$$

Diese Formeln sind dieselben wie auf p. 817. Aus ihnen folgt für $n_0 < n_e$:

$$(28) \quad \begin{cases} \left(\frac{\mathfrak{D}_p}{\mathfrak{D}_s} \right)_0 = -i, \\ \left(\frac{\mathfrak{D}_s}{\mathfrak{D}_p} \right)_e = -i \end{cases}$$

und für positive d :

$$(29) \quad \begin{cases} n_0 = \bar{n} - n_2^2 d_2, \\ n_e = \bar{n} + n_2^2 d_2. \end{cases}$$

Für negative d ist in (28) das Vorzeichen umzukehren, da sich sonst die Normalenflächen schneiden würden, was nach (25) aber nie der Fall sein kann.

§ 2. Formeln für die reflektierten Amplituden.

Wir verzichten wieder auf Größen von der Ordnung d , soweit sie nicht durch eine sehr kleine Größe — etwa die Doppel-

1) Die Formeln (26) enthalten die bekannte Tatsache, daß die Hauptachsen der Ellipsen der beiden im aktiven Kristall sich fortpflanzenden Wellen \parallel und \perp zum Hauptschnitt, die Ellipsen aber gekreuzt liegen.

brechung — dividiert sind. Dann wird der Nenner von (13) und (14) (bis auf das Vorzeichen):

$$\frac{1}{\mu^{(2)}} \left\{ \Theta_{11} c_1 [a_1 (c_2^{(1)} - c_2^{(2)} \mu^{(1)} \mu^{(2)}) + c_1^2 (a_2^{(1)} - a_2^{(2)} \mu^{(1)} \mu^{(2)})] \right. \\ + \Theta_{11} [c_2^{(1)} c_2^{(2)} (n_2^{(2)} - n_2^{(1)} \mu^{(1)} \mu^{(2)}) a_1 \\ + (n_2^{(2)} c_2^{(2)} a_2^{(1)} - n_2^{(1)} a_2^{(1)} c_2^{(1)} \mu^{(1)} \mu^{(2)}) c_1] \\ \left. - \mu^{(2)} \Theta_{12} [(n_2^{(2)} c_2^{(1)} - n_2^{(1)} c_2^{(2)}) a_1 + (n_2^{(2)} a_2^{(1)} - n_2^{(1)} a_2^{(1)} c_1)] \right\}.$$

Wir werden uns nun auf zwei Fälle beschränken.

1. ζ ist so klein, daß $c_2^{(h)2}$ von der Ordnung d ist. Dann ist $\mu^{(1)} \mu^{(2)} = -1$.

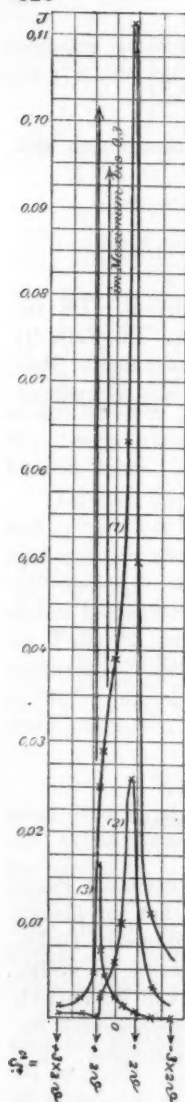
2. Wir ordnen die beiden Indizes (1) und (2) so den beiden Strahlen zu, daß beide $\mu^{(h)} < 1$ sind ($\mu^{(1)} = \mu^{(e)}$, $\mu^{(2)} = \mu^{(9)}$). Wir beschränken uns auf so große ζ , daß $\mu^{(1)} \mu^{(2)}$ neben 1 fortbleiben kann.

Da nun die $c_2^{(h)}$ sich um Größen $\sqrt{n^{(1)} - n^{(2)}}$ unterscheiden und $c_2^{(h)}$ in dem betrachteten Gebiet um solche Beträge variiert, $a_2^{(h)}$ und $n^{(h)}$ aber nur um $(n^{(1)} - n^{(2)})$, so wird man statt den $n_2^{(h)}$ und $a_2^{(h)}$ mit Mittelwerten rechnen können, zumal die ersten beiden eckigen Klammern im Falle (1) nur ihre Summen, im Falle (2) nur je ein Glied (so daß die Differenz nicht vorkommt) enthalten, und im Faktor von Θ_{12} die Differenz $a_2^{(1)} n_2^{(2)} - a_2^{(2)} n_2^{(1)}$ neben dem viel größeren Wert $(c_2^{(1)} - c_2^{(2)})$ steht. Nun ist:

$$\Theta_{12} = 2 \frac{n_0 - n_e}{n} \sin \zeta \cos \zeta,$$

wenn jetzt n_0 und n_e die Brechungsindizes der beiden senkrecht zur Achse fortschreitenden Wellen sind. Daher ist Θ_{12} von der Größe $(n_0 - n_e)$, und da diese Größe außerdem in beiden Fällen noch mit kleinen Werten: nämlich im Falle (1) mit dem kleinen $\sin 2\zeta$, im Falle (2) mit $\mu^{(2)}$ multipliziert vorkommt, so kann $(c_2^{(1)} - c_2^{(2)}) \Theta_{12} \mu^{(2)}$ neben $(c_2^{(1)} + c_2^{(2)}) c_1$ auch dann wegbleiben, wenn c_1 von der Ordnung $\sqrt{n_0 - n_e}$ ist.

Da wir gesehen haben, daß bei isotropen Körpern die gesuchte Erscheinung bei großen Einfallswinkeln am größten ist, so wollen wir uns auch hier auf solche beschränken. Dann ist erlaubt $a_1 = 1$, $\Theta = \Theta_{11}$, $n_2^{(h)} = n_1$ zu setzen. Als Nenner findet man im Fall:



(1) ζ positiv.
 (2) ζ negativ.
 (3) gewöhnlicher Kristall.
 $E_p = 0$ od. $E = 0$. $\zeta = 12^\circ$.
 ($d_{22} + d_{33}$) positiv.

Fig. 4.

Unter diesen Annahmen sind die Fig. 4 und 5 gezeichnet. Hierbei ist J als Ordinate, c_2^2 als Abszisse aufgetragen.

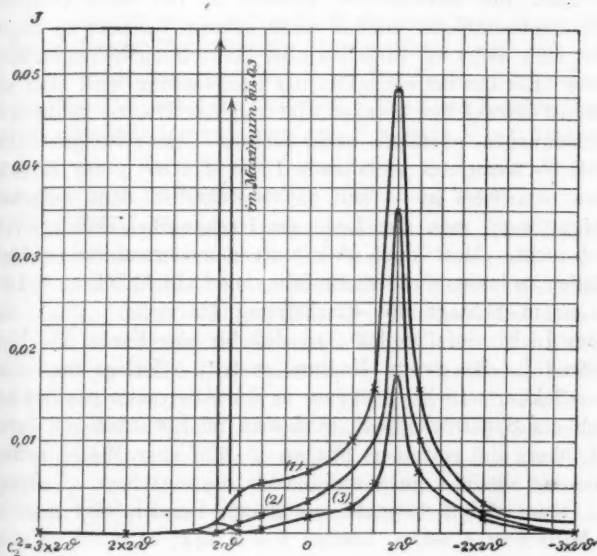
Die Breite der Erscheinung für $\zeta = 0$ ist durch zwei senkrechte Linien angedeutet. Dreht man nun die Kristallplatte in positiver oder negativer Richtung aus der Lage $\zeta = 0$ heraus, so nimmt J beidemale ab. Sehr merkwürdig ist aber die Ungleichwertigkeit von $+\zeta$ und $-\zeta$ bei einem positiven ($n_0 < n_e$) Kristall. Positives $d_{22} + d_{33}$ vorausgesetzt, nimmt nämlich bei einem solchen Kristall $J_{-\zeta}$ wesentlich schneller ab als $J_{+\zeta}$ (vgl. Fig. 4). Weiterhin verhält sich $J_{+\zeta}$ nicht wesentlich anders als die an einem gewöhnlichen Kristall reflektierte Intensität. $J_{-\zeta}$ zeigt aber ein ganz abweichendes Aussehen. Für $\zeta = 13^\circ$ etwa wird $J_{-\zeta}$ an der Stelle $c_2^2 = -2\theta$ zu Null, da dann hier $\mu^{(2)} = 0$ ist. Bei weiterem Drehen wandert diese Nullstelle nach $c_2^2 = +2\theta$ hin, ohne diese Stelle aber je zu erreichen; die Intensität bei $c_2^2 = -2\theta$ nimmt dabei wieder zu (Fig. 5). Man sieht aus Formel (30), daß J an der Stelle $c_2^2 = +2\theta$ stets nur von der Elliptizität der im Kristall sich fortpflanzenden Wellen herrührt. Sie nimmt also beim Vergrößern von ζ stets ab. Die Erscheinung soll nach (30) für $E_p = 0$ und $E_s = 0$ dieselbe sein.

Für einen Kristall mit negativem $d_{22} + d_{33}$ gelten dieselben Betrachtungen, nur treten die Erscheinungen, welche eben bei $\pm\zeta$ auftraten, jetzt bei $\mp\zeta$ ein.

Bei einem negativen ($n_0 > n_e$) Kristall wird die Ungleichwertigkeit von $+\zeta$ und $-\zeta$ nicht merklich, weil diese erst zutage tritt, wenn c_2^0 imaginär ist. Dies tritt hier aber nicht mehr in dem Intervall

$c_2 = +2\vartheta$ und $c_2 = -2\vartheta$ ein, indem doch J überhaupt nur merklich ist.

Bei den angestellten Betrachtungen war angenommen, daß die Achse streng in der Grenzebene liegt. Wir wollen noch nachsehen, wie sich J bei einem gewöhnlichen Kristall verhält,



(1) ζ positiv. (3) ζ negativ. (2) gewöhnlicher Kristall.
 $E_p = 0$ od. $E_s = 0$. $\zeta = 27^\circ$. ($[d_{22} + d_{33}]$ positiv.)

Fig. 5.

wenn die Achse um den kleinen Winkel $(\eta - 90) = \delta$ aus der Grenzebene abweicht. Zunächst sieht man aus den Formeln p. 816, daß man das Glied mit Θ_{13} in der bisherigen Annäherung fortlassen kann. Formal gelten also die Gleichungen (30). Jedoch ist jetzt¹⁾:

$$\mu^{(2)} = \frac{c_2^{(3)} - \frac{\operatorname{ctg} \gamma}{\cos \zeta}}{\operatorname{tg} \zeta} = \frac{c_2^{(3)} + \frac{\sin \delta}{\cos \zeta}}{\operatorname{tg} \zeta}.$$

1) Vgl. z. B. F. Poekels, Kristalloptik p. 194 f. ($\eta = \vartheta$ bei Poekels).

Hieraus folgt, daß $+\zeta$ und $-\zeta$ bei gewöhnlichen Kristallen stets gleichwertig ist.¹⁾

V. Beobachtungen.

§ 1. Allgemeine Anordnung.

Nach der entwickelten Theorie ist nur dann Hoffnung, einen beobachtbaren Einfluß eines aktiven Körpers zu finden, wenn man dicht am Einfallswinkel der totalen Reflexion beobachtet. Bei der Schwierigkeit der Beobachtung wird man sich zunächst darauf beschränken, die von der Theorie geforderten Erscheinungen *qualitativ* nachzuweisen. Also: bei gekreuzten Nicols — wenn das einfallende Licht \parallel oder \perp zur Einfallsebene polarisiert ist — soll das Gesichtsfeld dann aufgehellt werden, wenn man das Licht am Grenzwinkel einfallen läßt, sonst nicht. Man kann aber statt monochromatisches Licht einfallen zu lassen und den Einfallswinkel allmählich zu ändern, mit einem Schlege die Erscheinung klarstellen, wenn man weißes Licht einfallen läßt, so daß für eine Farbe das Licht streifend in das zweite Medium austritt. Zerlegt man dann das reflektierte Licht, nachdem es den Analysator passiert hat, durch ein Spektroskop, so wird man im Spektrum die Intensität über die einzelnen Farben in ähnlicher Weise verteilt sehen wie sie in Figg. 4 und 5 über die einzelnen c_2^3 verteilt ist. Denn in dem betrachteten kleinen Bereich wird man für den Mittelwert n setzen können $1 + (k/2)\lambda$; dann ist $c_2^3 = k\lambda$ proportional zu λ . Die eben beschriebene Methode hat den Vorteil, daß sie die verschiedenen Erscheinungen, die man sonst — etwa durch Variation des Einfallswinkels — nacheinander hervorbringen müßte, nebeneinander zeigt. Man kann z. B. übersehen, was bei einem Kristall an den Grenzwinkeln bei den Strahlen vorgeht.

Die Theorie läßt nun folgendes erwarten: Bei isotropen Körpern erscheint in der Farbe im Spektrum, welche streifend in den natürlich aktiven Körper austritt, eine helle Linie.

1) Man sieht, daß für gewöhnliche positive Kristalle ($n_o < n_e$) J zwischen $c_2^3 = -2\vartheta$ und $c_2^3 = +2\vartheta$ nie Null sein kann, wie bei aktiven positiven Kristalle. Umgekehrt kann J in diesem Intervalle bei gewöhnlichen negativen ($n_o < n_e$) Kristallen verschwinden, nicht aber bei aktiven negativen Kristallen.

Dasselbe ist der Fall, wenn man den isotropen Körper durch einen einachsigen aktiven Kristall, dessen Achse in der Grenzebene liegt, ersetzt, und den Winkel ζ , welchen die Achse mit der Einfallsebene bildet, gleich Null macht. Dreht man dann die Achse aus dieser Lage heraus, so nimmt, wenn $d_{22} + d_{33}$ positiv ist, die Intensität der Linie langsam ab, wenn man in positiver, sie nimmt schnell ab, wenn man in negativer Richtung ζ vergrößert (Fig. 4). Für größere ζ soll sich dann bei positiver Drehung die Linie in ein Band ausziehen, während bei negativer Drehung sie sich teilt. Alle diese Erscheinungen bleiben ungeändert, wenn man von $E_p = 0$ zu $E_s = 0$ übergeht.

Für einen Kristall mit negativen $d_{22} + d_{33}$ gilt dasselbe, wenn man stets an Stelle von $+\zeta$ jetzt $-\zeta$ setzt.

Wie schon erwähnt, ist es praktisch, den Einfallswinkel möglichst groß zu machen. Bei meinen Versuchen war er $88\frac{1}{2}^\circ$ bis 89° . Um dann noch totale Reflexion zu erhalten, muß das Medium (1) nahezu denselben Brechungsindex haben wie (2). Es wurde daher der aktive Körper mit einer Flüssigkeit umgeben, deren Dispersionskurve die des Kristalls überschneidet. Sah man reflektiertes weißes Licht durch ein Prisma an bei parallelen Nicols, so war die Stelle der Überschneidung durch eine schwarze Linie kenntlich, da hier ja fast alles Licht ungestört, von (1) nach (2) hindurchtritt. Nach Kreuzung der Nicols sollte dann dicht neben dieser Stelle die helle Linie erscheinen.

Zur Beobachtung stand mir ein Fuesssches Polarisations-spektrometer¹⁾ zur Verfügung. An Stelle der gebräuchlichen runden Öffnung war ein Spalt gesetzt, auf den ein leuchtender Nernstfaden projiziert wurde. Um möglichste Helligkeit zu erreichen, war die Spaltbreite recht groß, etwa 1 mm, gewählt. Die Höhe des Spaltes hatte keinen Einfluß auf die Erscheinung, wie mit einem zweiten gekreuzt davor gestellten Spalt gezeigt werden konnte.

Auf das Beobachtungsfernrohr war ein Okularspektroskop aufgesetzt. Natürlich waren noch einige Blenden in den Strahlengang eingeschaltet, um störendes Nebenlicht zu vermeiden.

1) Beschrieben von Nakamura, Ann. d. Phys. 20. p. 810. 1906.

Zur Beobachtung hatte ich eine Natriumchloratplatte, drei Quarzplatten und, um einen Vergleich mit einem nichtdrehenden Kristall anzustellen, eine Turmalinplatte.

Der Natriumchloratkristall war im Göttinger Physikalischen Institut von den Herren Dr. Krüger und Finke freundlichst für mich gezüchtet worden. Aus ihm war von Steeg und Reuter eine Platte aus mehreren Stücken zusammengesetzt, welche zwischen zwei Steinsalzstäbe gefaßt und zugleich mit ihnen — um möglichste Planheit zu erreichen — abgeschliffen waren. Die brauchbare Fläche war $1 \times 6,5$ cm groß, die Dicke 1 cm.

Je eine rechts- und linksdrehende rechteckige Quarzplatte war mir von Steeg und Reuter zur Verfügung gestellt. Die Fläche betrug $2,2 \times 4,2$ cm.

Schließlich hatte ich eine kreisrunde, dem Göttinger Institut gehörende Quarzplatte von $4\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. Die Dicke der Quarzplatten war etwa 3 mm.

Die Platte von brasilianischem Turmalin stammte von demselben großen Kristall, an dem W. Voigt die Elastizitätskonstanten bestimmt hatte. Sie hatte eine Fläche von $4 \times 2,2$ cm.

Während der Beobachtung befand sich die Kristallplatte in einem Trog, welcher die passend gewählte Flüssigkeit enthielt. Es zeigte sich, daß alle drei gewählten Flüssigkeiten vermutlich durch suspendierte Teilchen, durchgehendes Licht im Rot etwas depolarisierten. Es wurde daher möglichst im Blau beobachtet.

Die Platten der einachsigen Kristalle waren um eine horizontale, zur Plattenebene normale Achse drehbar befestigt, um verschiedene ζ herstellen zu können.

§ 2. Die Beobachtungen.

Die Natriumchloratplatte, welche kurz vor der Beobachtung von Steeg und Reuter nochmals abgeschliffen war, da sie etwas hygroskopisch war, wurde mit Anisol umgeben. Die Überschneidung der Dispersionskurven fand im Rot statt. (Alle verwandten Flüssigkeiten hatten stärkere Dispersion als der zugehörige feste Körper.) Durch Zusatz von Xylol konnte die Überschneidung nach Blau getrieben werden. Bei gekreuzten Nicols war dann im Spektrum dicht neben der Stelle

der dunkeln Linie — wie es die Theorie verlangt etwas *nach Blau* zu — eine ziemlich intensive gelbrote Linie sichtbar. Diese Linie wanderte bei Zusatz von Xylol richtig nach Blau. Es sei noch bemerkt, daß das Licht, welches in die Platte eintrat — also vornehmlich von der Farbe, für die $n_1 = \bar{n}_2$ ist, an den Kittschichten der Platte diffus gebrochen wurde und das ganze Gesichtsfeld etwas aufhellte. Indes war die erwähnte charakteristische Linie so hell, daß die Aufhellung nicht störte.

Die Quarzplatten wurden in Äthylenbromid getaucht. Es wurde $n_1 = n_0$ im Blau, $n_1 = n_e$ also für eine Farbe, welche um so weiter nach Violett zu lag, je größer ζ war.

Für $\zeta = 0$ ($n_0 = n_o$) war demgemäß im Blau eine sehr intensive helle Linie sichtbar. Wie die Theorie es verlangt, war diese Erscheinung für alle Platten die gleiche.

Für einen rechtsdrehenden Quarz ist nach (28) und den Festsetzungen (8) $d_{22} + d_{33}$ positiv, für einen linksdrehenden negativ. Der Theorie entsprechend nahm wirklich bei der *rechtsdrehenden* Quarzplatte bei *negativem* ζ die Intensität wesentlich schneller ab als bei *positivem*, und umgekehrt: bei der *linksdrehenden* Quarzplatte nahm sie bei *positiver* Drehung schneller ab, als bei *negativer*.

Man vermag also aus den beschriebenen Reflexionsbeobachtungen auf den Drehungssinn eines aktiven positiven einachsigen Kristalls zu schließen. Bei einem negativen aktiven Kristall würde nach der Theorie positive und negative ζ merklich gleichwertig sein.

Die Beobachtungen an den rechteckigen Platten wurden in allen vier Lagen, welche durch Drehen und Wenden der Platte um 180° erreicht werden können, angestellt, um etwaige Fehler in der Lage der Achse zu finden. Die Erscheinung blieb indes in allen Lagen derselben Platte gleich.

Auch bei der runden Quarzplatte, deren Drehungssinn unbekannt war, konnten die analogen Erscheinungen beobachtet werden. Sie zeigte dieselbe Symmetrie wie die linksdrehende rechteckige Platte und erwies sich somit als linksdrehend. Auch bei der runden Platte wurden mehrere Lagen geprüft, ohne daß die Erscheinung sich änderte. Alle diese Er-

scheinungen änderten sich nicht, wenn man beide Nicols um 90° drehte — wie es die Theorie gleichfalls voraussagte. —

Zum Vergleiche wurden Beobachtungen am Turmalin, der in ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Benzol getaucht war, angestellt. War $\zeta \geq 0$, so war beidemale eine helle Linie von merklich derselben Intensität sichtbar; *dieselbe verschwand mit $\zeta = 0$* , — beides im Einklang mit der Theorie.

Die eben mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich auf kleinere ζ (etwa bis 15°). Für größere ζ traten Komplikationen ein, die ich noch nicht zu erklären vermag.

Daß bei den hier mitgeteilten Beobachtungen Oberflächenschichten irgendwelche wesentliche Rolle gespielt haben, halte ich für ausgeschlossen. Man kann dies am Quarz direkt beweisen, indem man die Achse senkrecht zur Einfallsebene stellt ($\zeta = 90^\circ$). Dann muß nach Symmetrie und da die Drehung verschwindet, das Gesichtsfeld dunkel erscheinen. Ich habe den Versuch angestellt, und das Gesichtsfeld war in der Tat dunkel.

(Eingegangen 11. Juni 1909.)

